ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 26 • HEFT 2 • MAI 1936

Die Anwendung der Quantentheorie der Metalle auf das Phasengleichgewicht in Legierungen

Von S. T. Konobejewski

(Mit 11 Figuren)

Inhalt: Es werden die Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts zwischen den Phasen von Westgren-Hume-Rothery unter Anwendung der Elektronentheorie diskutiert. Die Anwesenheit der Diskontinuitätsflächen zwischen den Brillouinschen Zonen führt für die Legierungen mit veränderlicher Konzentration der Valenzelektronen zum Auftreten eines additiven Sonderminimums auf der Kurve des thermodynamischen Potentials als Funktion der Konzentration. Die Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Theorie des heterogenen Gleichgewichts erlaubt den Gang der Randkurven der homogenen Phasen auf dem Zustandsdiagramm theoretisch zu erklären. Die erhaltenen Resultate für die Löslichkeit der α-Phase stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

Strukturanalogien in Legierungen

Bereits im Jahre 1926 wurde von Westgren und Phragmen[1]) auf die bemerkenswerte Analogie in der Reihe der Legierungen mit veränderlicher Konzentration der Valenzelektronen hingewiesen. (Cu–Zn, Ag–Zn, Ag–Al, Ag–Sn u. a.). Sowohl der gesamte Aufbau des Zustandsdiagramms als auch die Strukturen der intermediären Phasen in diesen Legierungen sind sehr verwandt. Eine ganze Reihe von Autoren, insbesondere Bradley[2]), Ekman[3]) u. a. haben diese Analogien in der Struktur der Phasen bestätigt und erweitert; zu diesen wurden noch eine Reihe der binären Systeme, die als eine Komponente die Elemente der VIII. Gruppe Fe, Ni, Pd, Rh, Pt in Verbindung mit Zn und Cd enthalten, angeschlossen. Die Verallgemeinerung aller dieser Untersuchungen wurde durch Hume-Rothery[4]) gegeben, der darauf hingewiesen hat, daß bei einer und derselben Konzentration der Valenzelektronen analoge Phasen gebildet werden und zwar: Phase β, die meistens die Struktur des innenzentrierten Würfels hat, in manchen Fällen jedoch eine Struktur, die dem β-Mn verwandt ist, und die bei einer Konzentration von 1,5 Elektronen auf 1 Atom gebildet wird; dann die γ-Phase, mit kompliziertem kubischen Gitter, die bei der Konzentration von etwa 1,62 entsteht, ferner die ε-Phase, bei 1,75. Hierbei wird an-

genommen, daß die Anzahl der Elektronen, die auf 1 Atom kommen, ist für:

Cu, Ag, Au = 1; Be, Mg, Zn, Cd = 2; Al, In = 3; Si, Ge, Sn = 4;

Für Metalle der Eisen- und Platingruppe wird die Valenz = 1 (in Verbindung mit den Metallen derselben Art), oder 0 (in Verbindung mit Metallen anderer Art) angenommen. Auf der Fig. 1 sind die homogenen Gebiete in der Reihe der Legierungen angegeben, wobei ein entsprechender Maßstab in Prozent der Elektronenkonzentration verwandt wurde. Es ist leicht zu sehen, daß das Verhältnis 3/2, 21/13 und 7/4 tatsächlich entweder innerhalb oder in der Nähe der homogenen Gebiete dieser Legierungen liegen. Man kann versuchen, die intermetallischen Phasen dieser Art als chemische Verbindungen zu interpretieren, und das Existenzgebiet der homogenen Phase als das Gebiet der festen Lösung der Komponenten in der chemischen Verbindung ansehen. Dann muß man von vornherein übereinkommen, was für eine chemische Formel man diesen intermetallischen Verbindungen zuschreiben will. Nach dem Vorschlag von Hume-Rothery nimmt man für die homogene Phase diejenige Atomkombination an, bei welcher genau das oben angegebene Verhältnis der Anzahl der Elektronen zu den Atomen, nämlich 3/2, 21/13, 7/4 erreicht wird. Deshalb wird z. B. für die β-Phase des Messings die chemische Formel CuZn geschrieben, für die Silber–Aluminium-Legierung: Ag_3Al, für die γ-Phase des Messings: Cu_5Zn_8, für Bronze: $Cu_{31}Sn_8$ usw. Jedoch schon beim oberflächlichen Betrachten der angeführten Tabelle (Fig. 1) erscheint eine solche Vorstellung sehr zweifelhaft. In vielen Fällen zeigt sich, daß die Konzentration, die dem genauen Verhältnis von Hume-Rothery entspricht, lange noch nicht innerhalb des Gebietes der homogenen Phase liegt, und in den Fällen, wo sie sich schon dort befindet, ist ihre Lage gar nicht symmetrisch in bezug auf die beiden Grenzen des Gebiets. Weiter ist noch zu beobachten, daß in einigen Systemen,

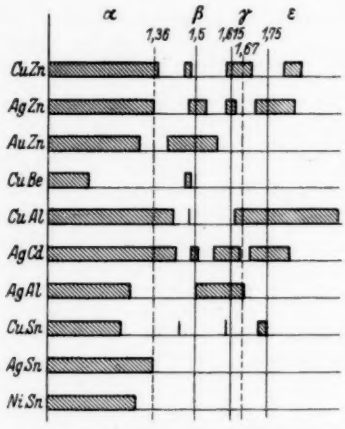


Fig. 1. Homogene Gebiete in Legierungen, die die Phasen vom Hume-Rothery-Typ bilden

wie z. B. in der Legierung Cu–Sn, die Zusammensetzung der γ-Phase, die nach Hume-Rothery gleich $Cu_{31}Sn_8$ angenommen wird, den Angaben der Strukturuntersuchung widerspricht. Die Zelle der γ-Phase der Bronze enthält nach Westgren 416 Atome, d. h. sie muß einen Bruchteil der Molekeln $Cu_{31}Sn_8$ enthalten, und damit es möglich wäre, eine ganze Zahl der Molekeln in der Zelle zu erhalten, muß man mindestens die angenommene Zelle verdreifachen. Schließlich folgt aus den Strukturuntersuchungen, daß in einer ganzen Reihe von Fällen bei genügend strenger Gesetzmäßigkeit im Gitterbau dieser Phasen, das Verteilen der Atome im Gitter nicht streng definierbar ist, sie sind über die Gitterpunkte statistisch ungeordnet verteilt. Dies folgt ganz deutlich z. B. aus den Untersuchungen von Westgren und Fagerberg[5]), die den Bau der β-Phase Ag_3Al, Au_3Al und Cu_3Si behandeln, die ein dem β-Mn ähnliches Gitter besitzen. Geometrische Verhältnisse zwischen den Atomen spielen hier also eine untergeordnete Rolle und bestimmen also keineswegs die kristallinische Struktur. Alles das zusammengenommen führt dazu, daß die Auffassung der intermetallischen Phasen wie β- oder γ-Phase als feste Lösungen in einer bestimmten chemischen Verbindung, welche durch eine chemische Formel wiedergegeben ist, kaum berechtigt ist. Es ist viel richtiger anzunehmen, daß solche Phasen wirkliche intermetallische Phasen von veränderlicher Zusammensetzung (Bertolliden nach N. S. Kurnakow) sind und daß ihr Bau in erster Reihe durch eine bestimmte Konzentration der Elektronen bedingt wird, unabhängig davon, ob diese Konzentration einem rationalen Verhältnis zwischen der Anzahl der Atome der Komponenten entspricht. Von diesem Standpunkt muß man den Grund der Stabilität von diesem oder jenem, sogar einem ganz komplizierten Gitter nur darin suchen, daß es, die Bewegungen der Elektronen im Metall eigenartig beeinflussend, bei gegebener Elektronenkonzentration das Minimum der gesamten Energie des Kristalls sichert. Dieses Modulieren der Elektronenbewegungen bei bestimmter Verteilung der Gitterzentren, kann energetisch dermaßen vorteilhaft werden, daß es selbst manchmal die Unbequemlichkeiten der Atomanordnung überwiegt.

Bei einer derartigen Vorstellung verliert die stöchiometrische Zusammensetzung der Phasen von Hume-Rothery ihre Hauptbedeutung, und viel größere physikalische Bedeutung erlangen die Grenzen, in welchen die Phase stabil ist. Im weiteren wird ein Versuch unternommen auf Grund der Quantentheorie der Metalle festzustellen, wodurch die Grenzen der homogenen Gebiete sowie ihr Temperaturverlauf bedingt wird.

Die Arbeit von Jones

H. Jones[6]) ist es vor kurzem gelungen, den Zusammenhang zwischen dem besonderen Gitterbau der intermediären Phasen in der Legierung Cu–Zn und derjenigen Konzentration der Elektronen nachzuweisen, bei welcher diese Legierungen stabil werden. Wie bekannt wächst die kinetische Energie der freien Elektronen im Metallgitter proportional dem Quadrat des Impulses nur so lange, bis die Größe des Impulses etwas kleiner ist als:

$$p_0 = \frac{h\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}{2a}, \tag{1}$$

wo h die Plancksche Konstante, gleich $6{,}547 \cdot 10^{-27}$, a die Gitterkonstante (kubisch) und $h_1\, h_2\, h_3$ die Indizes der ersten dichtesten Atomebenen sind, durch deren Schar die erste Brillouinzone bestimmt wird*). Man kann leicht zeigen[7]), daß für das flächenzentrierte Gitter p diesen Wert annimmt bei

$$n = \frac{\pi \cdot 3^{3/2}}{3a^3} = \frac{5{,}45}{a^3}; \quad \frac{n}{N} = \frac{n a^3}{4} = 1{,}36 \text{ el./at.}$$

n = Anzahl der Elektronen in Volumeneinheit und n/N = Verhältnis der Elektronenzahl zur Atomzahl. Für innenzentrierte Würfel:

$$\frac{n}{N} = 1{,}48$$

und endlich für die γ-Phase des Messings

$$\frac{n}{N} = 1{,}54.$$

Beim Annähern an den angegebenen Wert für p wächst die maximale Energie zuerst langsamer als das Quadrat des Impulses und vergrößert sich weiter sprunghaft (Fig. 4). Die Größe des energetischen Sprunges wird durch die Quantentheorie durch folgende Gleichung angegeben

$$2\Delta E = \frac{2e^2 (Z - f_n)}{\pi^2 g^2 a} \cdot S_{h_1 h_2 h_3}, \tag{2}$$

wo $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. s. e., $g = \left(\sum_i h_i^2\right)^{1/2}$, Z = Kernladung, f_n = und $S_{h_1 h_2 h_3}$ = Atom- und Strukturfaktor für die Röntgenstrahlen.

Jones berechnet für die γ-Phase das Volumen der Fermi-Sphäre, die in die 1. Brillouinzone eingeschrieben ist, die für dieses Gitter durch die Kombination der Flächen {411} und {330} dargestellt wird. Diese Flächen bilden ein 36-eder im Impulsraum.

*) Hier und im weiteren werden nur die „reduzierten" Zonen berücksichtigt, welche der Hypothese der freien Elektronen entsprechen.

Wir dividieren das Volumen der Sphäre durch $h^3/2$ und durch die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit und erhalten eine Größe

$$\frac{n}{N} = \frac{20}{13}.$$

Nehmen wir ferner das gesamte Volumen des Polyeders, so wird:

$$\frac{n}{N} = \frac{22}{13}.$$

Also liegt für die γ-Phase das tatsächlich beobachtete Verhältnis der Elektronen- zur Atomzahl 21/13 im Übergangsgebiet durch die 1. Brillouinsche Diskontinuität, die dem größten energetischen Sprung' entspricht. Entsprechende Betrachtungen wurden im weiteren von Jones[8]) und Dehlinger[9])[10]) für andere Phasen in der Legierungsreihe Cu–Zn angewandt.

Der gelungene Versuch von Jones weist klar den Weg, welcher uns zum Verständnis der Stabilitätsgründe von verschiedenen Gittern der intermetallischen Phasen führen soll; jedoch ist dieser Versuch kaum etwas mehr als ein allgemeiner Hinweis auf die mögliche Lösung der Aufgabe, da es noch nicht vollkommen klar ist, warum gerade die Phase beim Übergang über die Diskontinuitätsfläche stabil werden soll. Die vollkommene Lösung der Aufgabe wäre dann erreicht, wenn es uns gelungen wäre zu zeigen, daß bei der gegebenen Elektronenkonzentration die Struktur der γ-Phase gerade einem Minimum der Gesamtenergie entspricht, d. h., daß bei einem anderen Gitter oder anderer Atomverteilung ein System größerer Energie gebildet wird. In dieser Form wird die Aufgabe auf die Ermittlung der Bedingung des homogenen Gleichgewichts bei gegebener Atomanzahl und Konzentration zurückgeführt.

Bedeutend einfacher wird die Aufgabe des heterogenen Gleichgewichts gelöst, die man folgendermaßen formulieren kann. Es sind uns zwei mögliche Gitter gegeben, z. B. die α- und β-Phasen des Messings. Bei welchen Bedingungen der Temperatur, des Drucks und der Konzentration ist das gemeinsame Existieren dieser beiden Phasen möglich? In dieser etwas engeren Auffassung wird die Fragestellung etwas einfacher und leichter; denn wir können leicht, indem wir die freie Energie des Systems (Thermodynamisches Potential) als Funktion der Konzentration und Temperatur bestimmen, die Bedingungen des Gleichgewichts dadurch erhalten, daß wir die 1. Variation des thermodynamischen Potentials nach der Konzentration gleich 0 setzen. Dabei erhalten wir offensichtlich die Grenzen der homogenen Gebiete, was nach dem oben Gesagten wohl die Frage ist, die die größte klare physikalische Bedeutung hat.

Thermodynamische Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts

Das thermodynamische Gleichgewicht zweier fester Lösungen wird, wie bekannt, durch die Bedingung erreicht, daß die ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach der Konzentration gleich sein sollen und außerdem, daß die Zweige des thermodynamischen Potentials der beiden Phasen eine gemeinsame Tangente haben sollen, also:

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial c_1} = \frac{\partial \xi_2}{\partial c_2} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{c_1 - c_2}. \tag{3}$$

Diese beiden Gleichungen erlauben uns, die Konzentration der festen Lösungen bei beliebiger Temperatur, bei welcher sie sich miteinander im Gleichgewicht befinden werden, zu bestimmen. Die Aufgabe wird folglich auf die Bestimmung des thermodynamischen Potentials der festen Lösung als Funktion der Konzentration zurückgeführt. Da alle Reaktionen zwischen festen Körpern unter geringen Volumenänderungen vor sich gehen, so kann man das thermodynamische Potential durch die freie Energie ersetzen. Die freie Energie eines Mols der festen Lösung ist gleich:

$$F = U_0 - T S_0 + \int_0^T c_p \, d T - T \int_0^T \frac{c_p}{T} \, d T. \tag{4}$$

Da die Atomwärmen der festen Phasen sich voneinander wenig unterscheiden und da wir immer mit den Differenzen der Ausdrücke von der Art (4) zu tun haben, so spielen die von der Temperatur abhängigen Teile der Gesamtenergie und der Entropie für die Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts keine bedeutende Rolle, und man kann sie in erster Annäherung vernachlässigen. Auf diese Weise bleibt für die freie Energie der Ausdruck:

$$F = U_0 - T S_0, \tag{5}$$

wo U_0 die gesamte Energie eines Mols der festen Lösung und S_0 seine Entropie beim abs. Nullpunkt sind. Für die Nullpunktsentropie der festen Lösung gebrauchen wir den bekannten Ausdruck:

$$S_0 = - R [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)]. \tag{6}$$

U_0 nehmen wir zuerst als von der Konzentration unabhängig an. Dieser Fall wird durch die Kurve auf Fig. 2a wiedergegeben. Wenn nun die Energie der festen Lösung proportional mit der Konzentration sich ändert:

$$U_0 = U_{0A} + (U_{0B} - U_{0A}) \cdot c, \tag{6a}$$

so werden wir den Gang der Kurve des thermodynamischen Potentials (freie Energie) wie sie in Fig. 2b gezeigt wird, erhalten. In

beiden Fällen werden die Komponenten A und B eine lückenlose Reihe der festen Lösungen von der Art, wie wir es bei der Legierung Ag–Au beobachten, bilden. Um ein und dieselbe Kurve für das thermodynamische Potential zeichnen zu können, ist es natürlich notwendig, daß A und B isomorph sind. Die letzte Bedingung beachtend, nehmen wir jetzt an, daß die Atome der Komponenten A und B sich durch ihr Volumen voneinander unterscheiden. In diesem Fall führt das Einführen der Atome B in das Gitter A, oder umgekehrt, der Atome A in das Gitter B zum Auftreten von unregelmäßigen elastischen Spannungen im Gitter. Um die Atome der zweiten Komponente in das Gitter einzuführen, ist es notwendig, eine gewisse Arbeit zu leisten. Diese Arbeit muß offensichtlich für die ersten Atome größer sein (q_0 auf 1 Mol) und muß mit dem Wachsen der Konzentration sich verringern. Man kann leicht zeigen, daß die Vergrößerung der Energie mit der Konzentration aus dem angegebenen Grunde ungefähr durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden kann:

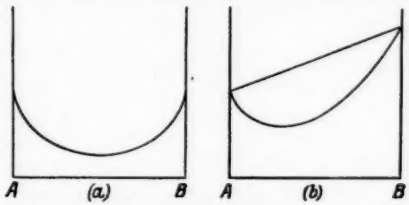


Fig. 2. Thermodynamisches Potential der lückenlosen Reihen der festen Lösungen

$$Q = q_0 (c - c^2), \tag{7}$$

wo $(-q_0)$ die Mischungswärme bei großer Verdünnung ist. Q stellt eine Parabel dar. Wenn wir ihre Ordinaten mit (6) und (6a) summieren, so erhalten wir eine Kurve, die zwei zur Abszissenachse konkave Gebiete und ein in der Mitte konvexes Gebiet hat. Zu dieser Kurve kann man eine Tangente ziehen, die zwei Berührungspunkte hat, folglich sind hier die Bedingungen für das heterogene Gleichgewicht der beiden festen Lösungen von der Konzentration c_1 und c_2 vorhanden. Wenn wir jetzt zwei Ausdrücke von der Art

$$\begin{cases} \xi_1 = U_0 + q_0 c_1 + \Delta U c_1 + RT[c_1 \ln c_1 + (1 - c_1) \ln (1 - c_1)] \\ \xi_2 = U_0 + q_0 (1 - c_2) + \Delta U c_2 + RT[c_2 \ln c_2 + (1 - c_2) \ln (1 - c_2)] \end{cases} \tag{8}$$

schreiben und mit diesen Operationen (3) durchführen, so erhalten wir leicht

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = -\frac{q_0}{RT}. \tag{9}$$

Diese Gleichung ist dem bekannten Ausdruck für verdünnte flüssige Lösungen bei temperaturunabhängigem q_0 näher verwandt:

$$\ln c = \frac{Q}{RT} + C. \tag{10}$$

Die Kurve der freien Energie dieser Art fester Lösungen gibt ein Zustandsdiagramm mit begrenzter Löslichkeit (vgl. Fig. 3), welches wir z. B. bei den Legierungen Cu–Ag beobachten.

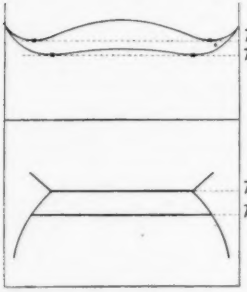


Fig. 3. Der Verlauf des thermodynamischen Potentials (oben) u. Zustandsdiagramm (unten) für die Legierung mit beschränkter Löslichkeit (Ag–Cu-Typ)

Weitere Komplikationen entstehen, wenn die Gitter der Komponenten A und B nicht isomorph sind. In diesem Fall kann man nicht eine stetige Kurve für das thermodynamische Potential ziehen. Jedoch auch in diesem Fall müssen die Verhältnisse den beschriebenen ähnlich sein, da die Äste der Kurve des thermodynamischen Potentials konvex zur Abszissenachse sein müssen; folglich ist auch hier das Ziehen der gemeinsamen Tangente möglich, und dadurch kann man auch die Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts aufstellen. Dasselbe wird auch sein, wenn in der Reihe $A - B$ das Existieren einer oder einiger intermediärer Phasen mit einem Gitter, welches sich von dem Gitter der Komponenten unterscheidet, möglich ist.

Wenn die Legierungselemente nicht isovalent sind, d. h. wenn die Konzentration der Elektronen sich entsprechend der Atomkonzentration ändert, so gibt es keinen Grund, die Energie als Summe der Energie der Komponenten anzunehmen. In diesem Fall kann die Gesamtenergie eine komplizierte Funktion der Konzentration werden. Jedoch nehmen wir an, daß die Gesamtänderung der inneren Energie mit der Konzentration einförmig verlaufen wird. Wenn die besonderen Schwankungen, welchen die Energie der festen Lösung in der Nähe der kritischen Werte der Konzentration der Valenzelektronen unterliegen muß, was den Gegenstand der weiteren Untersuchungen darstellen wird, nicht berücksichtigt werden, so müssen die topologischen Eigenschaften des Diagramms des thermodynamischen Potentials auch in diesem Fall unverändert bleiben.

Kinetische Energie der Elektronen beim Übergang über die Zone des Energiesprungs

Wenn A und B verschiedene Anzahl der Valenzelektronen besitzen (z. B. Cu und Zn, Ag und Al), so ist die Konzentration der

letzteren in der Legierung von der Atomkonzentration abhängig. Zusammen mit der Änderung der Konzentration verändert sich eindeutig die maximale Energie der Elektronen E_m und der maximale Impuls p_m.

Unter dem Impuls wird im weiteren ein Vektor mit den Komponenten

$$p_x = h\frac{d\varphi}{dx} \tag{11}$$

gemeint, wenn die Wellenfunktion die Form von Bloch

$$\psi = u(x, y, z) \cdot e^{2\pi i \varphi}, \text{ wo } \varphi = (ax + by + cz) \tag{12}$$

hat. Wie bekannt[7]) ist dann die kinetische Energie des Elektrons in der Nähe der Diskontinuitätsfläche durch

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{h^2 \varepsilon}{4m} \mp \sqrt{\frac{h^4 \varepsilon^3}{16 m^2} + (2\Delta E)^2} \tag{13}$$

wiedergegeben, wo ΔE durch die Formel (2) definiert wird und ε eine Veränderliche ist, welche eine gewisse Funktion der Impulskoordinaten ist und auf der Diskontinuitätsfläche den Wert 0 erreicht.

Wenn wir nun alles im Impulsraume betrachten, so können wir annehmen, daß die Anzahl der Valenzelektronen in der Volumeneinheit, sowie ihre gesamte kinetische Energie für ein beliebiges binäres System eine Funktion des maximalen Impulses p_m ist. Im Gebiet, wo p_m weit von dem Wert p_0, bestimmt laut Gl. (1), entfernt ist, stellt die Fläche von Fermi eine Sphäre dar, und die gesamte kinetische Energie der Elektronen in der Volumeneinheit wird:

$$W = \frac{4\pi}{5m} p_m^5; \quad p_m = (2mE_m)^{1/2}. \tag{14}$$

Dabei wird die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit gleich:

$$2V = \frac{8\pi}{3} p_m^3 \tag{15}$$

(p ist ausgedrückt in Einheiten h). Jedoch in dem Gebiet, wo p_m dem Wert von p_0 nahe kommt, wird die Beziehung W von V komplizierter sein, und man kann zeigen, daß die gesamte kinetische Energie der Elektronen dabei einige Schwankungen erleiden wird, welche auf entsprechende Weise den Gang des thermodynamischen Potentials verändern müssen. Dieses ergibt sich aus folgenden allgemeinen Betrachtungen. Nehmen wir an, daß das Abweichen vom parabolischen Gesetz für die kinetische Energie des Elektrons erfolgt bei dem Wert des Impulses

$$p_m = p_0(1 - k),$$

dem die maximale Energie E_m^0 und ein Volumen im Phasenraum V entspricht. Wir lassen den Impuls p_m anwachsen, womit auch das Volumen und die gesamte kinetische Energie der Elektronen W verändert werden. Das Anwachsen der Energie wird:

$$\Delta W = \int_V^{V+\Delta V} E_m \, dV .$$

Wir zerlegen E_m in eine Reihe und bilden einen Ausdruck für $\Delta W/\Delta V$. Wir erhalten:

$$\frac{\Delta W}{\Delta V} = E_m^0 + \frac{1}{2}\left(\frac{dE_m}{dV}\right)^0 \Delta V + \frac{1}{6}\left(\frac{d^2 E_m}{dV^2}\right)^0 \Delta V^2 \ldots \tag{16}$$

Erinnern wir uns jetzt, daß im Gebiet $p > p_0(1-k)$ die erste Ableitung dE/dV einen kleinen Wert im Vergleich zu dem Gebiet besitzt, wo die Kurve eine Parabelform hat und die zweite Ableitung negativ ist. Daraus folgt, daß bei Vorhandensein eines energetischen Sprunges das Anwachsen der gesamten kinetischen Energie mit Vergrößerung der Konzentration im Gebiet $p > p_0 \cdot (1-k)$ kleiner sein wird (in zweiter Ordnung) als bei Abwesenheit des energetischen Sprunges und von seiner Größe abhängen wird. Dieses relative Sinken der kinetischen Energie der Elektronen muß durch ein Ansteigen abgewechselt werden, wenn infolge des Herauswachsens der maximalen Energie E ein Durchbrechen der Brillouinschen Zone erfolgt, d. h. ungefähr dann, wenn p_m den Wert

$$p_m = p_0 \cdot (1+k)$$

übersteigen wird.

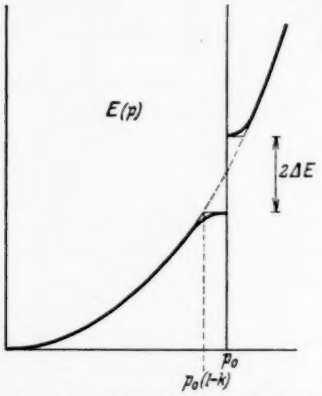


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Energie des Elektrons E vom Impuls p. Die dünne Linie gibt den vereinfachten Verlauf der Kurve, der für die Berechnung angenommen wird, wieder

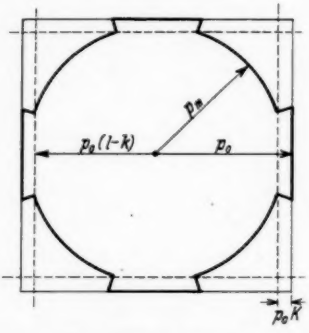


Fig. 5. Die Fläche von Fermi bei $p_0(1-k) < p_m < p_0$ im Falle der Kurve $E(p)$, die auf der Fig. 4 abgebildet ist

Ausführlichere Berechnungen bestätigen diese allgemeinen Folgerungen. Für die Vereinfachung der Rechnungen nehmen wir einen etwas idealisierten Verlauf der Beziehung E zu p an (vgl. Fig. 4, dünne Linie). Der Durchschnitt der Fläche von Fermi, der bei dieser Kurvenform für die Werte $p_0 \cdot (1-k) < p_m < p_0$ erhalten wird, ist schematisch auf der Fig. 5 gezeigt. Wir führen die Bezeichnungen:

$$(17) \qquad k = \frac{\Delta p}{p_0} \simeq \frac{\Delta E}{2 E_0}; \quad x = \frac{p_0 - p_m}{p_0}; \quad \delta = \frac{p_m - p_1 (1-k)}{p_0}$$

ein, wo $p_m = (2 m E)^{1/2}$, und E_m der größte Wert der Energie des Elektrons bei gegebener Form der Fläche von Fermi ist. Wir bestimmen das Volumen, das durch die Fläche von Fermi abgegrenzt wird, als eine Funktion der Variabeln x und nehmen das Integral der Energie dieses Volumens; so erhalten wir*):

$$(18) \qquad V = V_0 (1-x)^3 \left[1 - \frac{3}{4} n \left(x^2 - k^2 - \frac{4}{3} k^3 - k^2 x + \frac{7}{3} x^3\right)\right].$$

$$(19) \qquad W = W_0 (1-x)^5 \left[1 - \frac{5}{4} n \left(x^2 - k^2 - 3 k^2 x + 3 x^3\right)\right].$$

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} p_0^3; \quad W_0 = \frac{4\pi}{5 m} p_0^5$$

(n = Anzahl der Flächen der Zone). Daraus kann man W als Funktion von V finden. Jedoch interessiert uns nicht W, sondern die Größe $\Delta W = W' - W$, die anzeigt, um wieviel die gesamte Energie der Elektronen infolge der Anwesenheit der Störungszonen sich verkleinert hat, wo:

$$W' = \frac{4\pi}{5 m} \cdot \left(\frac{3 V}{4\pi}\right)^{5/3}.$$

Wir rechnen diese Größe aus und ersetzen x durch δ, so erhalten wir zwei Gleichungen:

$$(20) \qquad \begin{cases} \Delta W = \frac{5}{4} n W_0 \left(2 k \delta^2 - \frac{2}{3} \delta^3\right) \\ V \simeq V_0 (1 - k + \delta)^3, \end{cases}$$

die uns erlauben, die Abweichung vom normalen Gang der Kurve der Energie der Legierung in der Nähe des kritischen Wertes der Konzentration C zu bestimmen. Das Aussehen der Funktion $A - \Delta W$ (abhängig von V) ist auf Fig. 6, I dargestellt. Die Kurve beginnt mit den Werten $\delta = 0$ und erreicht ihr Minimum bei $\delta = 2k$.

*) Vorausgesetzt, daß alle Flächen der Zone kristallographisch gleichwertig sind, was jedoch keineswegs immer der Fall ist.

Bei diesem Wert beginnt das Durchsickern aus dem Brillouinschen Polyeder, und die Kurve muß zu steigen anfangen*).

Die erhaltene Kurve zeigt, daß für ein beliebiges Gitter, unabhängig von der besonderen Verteilung der Atome beim Übergang über die kritischen Werte der Konzentration, ein energetisches Sonderminimum entstehen muß. In diesem Fall, wenn eine regelmäßige Verteilung der Atome, ohne daß der Gitterbau dabei zerstört wird, möglich ist, infolgedessen der Zerstörungsfaktor q verkleinert wird, muß das Minimum noch deutlicher zum Ausdruck kommen und die Bildungswärme der Phase kann positiv werden. Offenbar müssen solche scharfen Minima für alle „wahren" chemischen Verbindungen ihren Platz haben. Wir erhalten auf diese Weise eine klare physikalische Interpretation der sogenannten Hume-Rothery schen Affinität, die eine Bindung von rein metallischem Charakter schafft. Wenn man den Wert für die Größe des Energiesprunges nimmt, welcher von Jones für die Ebene (411) der γ-Phase des Messings angegeben wurde,

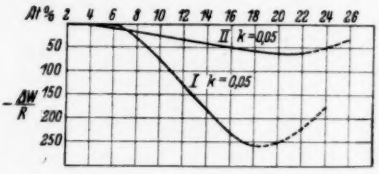


Fig. 6. Die Form der Funktion $\Delta W(\delta)$ bei $k = 0{,}05$ für die α-Phase Cu–Sn. Oben ist die Kurve unter Berücksichtigung der wahren Abhängigkeit E von p wiedergegeben

$$2\,\Delta E_{411} = 0{,}95 \text{ e. V.} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}\frac{\Delta E}{E} = k = 0{,}03,$$

so wird das Minimum bei der Konzentration

$$1{,}54\ (1 + 0{,}09) = 1{,}67 \text{ el./at.}$$

Diese Konzentration liegt ungefähr in der Mitte des homogenen Gebiets (vgl. Fig. 1), entspricht jedoch nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung CuZn (1,62). Von unserem Gesichtspunkt aus betrachtet ist eine solche Zusammensetzung nicht erforderlich.

Die Tiefe des Minimums ist, obwohl durch die dritte Potenz einer kleinen Größe bestimmt, genügend groß. Wir setzen den mittleren Wert von $2\,\Delta E = 1{,}5$ e. V. und $E = 8$ e. V., $W = 0{,}9 \cdot 10^{12}$ erg. ein, so erhalten wir:

$$k = \frac{1{,}5}{32} \simeq 0{,}05 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta W}{R_{(\delta = k)}}\ 256 \text{ gr./cal}$$

auf 1 Mol der Lösung.

*) Infolge der Deckung der Zonen an den Rändern und in den Ecken des Polyeders fängt das Steigen der Kurve auch noch früher an, bevor der Wert $\delta = 2k$ erreicht wird.

Wir nehmen für die Mischungswärme den gewöhnlichen Wert eine oder mehrere Kalorien auf 1 Mol der gelösten Substanz und erhalten

$$\frac{Qc}{R} \simeq 200 - 300 \text{ gr./cal},$$

d. h. eine Größe derselben Ordnung. Mit anderen Worten: die Arbeit, die für das Auflösen aufgewandt wurde bei $\delta = k$, wird vollkommen durch die entsprechende unkompensierte Verkleinerung der mittleren kinetischen Energie der Elektronen gedeckt.

Die Anwendung der Theorie auf die Fragen des heterogenen Gleichgewichts in Legierungen

Wir werden versuchen, diese theoretischen Vorstellungen anzuwenden, um den Temperaturverlauf der Grenzen der homogenen Gebiete, insbesondere der α-Phase in der Reihe der Legierungen Ag, Cu, Au, mit mehrwertigen Metallen zu klären.

Die freie Energie der festen Lösung läßt sich jetzt folgendermaßen darstellen:

$$(21)\quad F = U_0 - \int_0^c f(c)\,dc + qc + RT[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)] - \Delta W$$

worin das Integral auf der rechten Seite der Gleichung, das das Glied ΔUc aus der Gl. (8) ersetzt, die Änderung der Energie infolge der Vergrößerung der Bindungskräfte zwischen den Atomen auf Grund der Erhöhung der Konzentration der Elektronen, wiedergibt. Es ist leicht zu sehen, daß das Glied ΔW die Vergrößerung der Löslichkeit der Atome der mehrwertigen Komponente, die in das Gitter der festen Lösung eingeht, bewirken muß. Tatsächlich erhalten wir, wenn wir konsequent die Berechnungen anwenden, die bei der Ableitung der Gl. (9) angewandt wurden, bei der Bedingung, daß die Komponente B die Atome A nicht auflöst, folgende Beziehung zwischen der Löslichkeit c', die durch die Gl. (21) bestimmt wird, und der Löslichkeit c, die wir bei verschwindendem Wert ΔW haben werden:

$$(22)\quad RT\ln\frac{c'}{c} = (1-c')\frac{\partial}{\partial c}\Delta W + \Delta W.$$

Beide Glieder auf der rechten Seite der Gleichung sind positiv bis zu den Werten $\delta > 2k$. Folglich ist $c' > c$. Der Gang der beiden Kurven c und c' ist schematisch auf der Fig. 7 gezeigt.

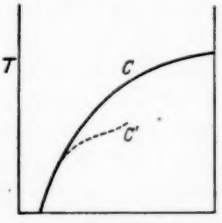


Fig. 7

Die genaue Berechnung der Grenze der Löslichkeit der α-Phase nach der Gl. (19) hat überhaupt kaum irgendeinen Sinn, wenn man die einfachheitshalber zugelassenen groben Annäherungen beachtet. Auch ist uns die gesamte Änderung der Energie mit der Konzentration und auch die Anzahl der freien Elektronen im Gitter der festen Lösung, welche eine Funktion der Konzentration sein kann, unbekannt. In jedem Fall ist anzunehmen, daß das energetische Sonderminimum ΔW auf der Kurve des thermodynamischen Potentials, wenn man den wirklichen Verlauf der Kurve $E(p)$ berücksichtigt, weniger tief sein wird, als es oben durch die angenäherte Rechnung erhalten wurde. Der mögliche Verlauf der Kurve für die α-Phase Cu–Sn ist, nachdem die notwendigen Verbesserungen eingeführt wurden, auf der Fig. 6 II abgebildet. Jedoch wenn wir vorläufig die quantitativen Berechnungen des Temperaturverlaufs der Löslichkeitsgrenze des α-Mischkristalls bei Seite lassen, so können wir versuchen, das qualitative Bild zu klären, indem wir die Änderungen in dem Verlauf der Kurve des thermodynamischen Potentials berücksichtigen, die durch die Anwesenheit des energetischen Sonderminimums in der Nähe einiger kritischer Werte der Konzentration hervorgerufen werden.

Der Gang des thermodynamischen Potentials der festen Lösung bei verschiedenen Temperaturen ist auf der Fig. 8 schematisch dargestellt. Infolge des Gliedes ΔW verkleinert sich die Krümmung

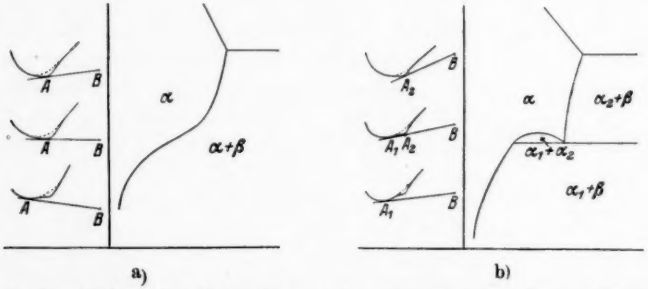


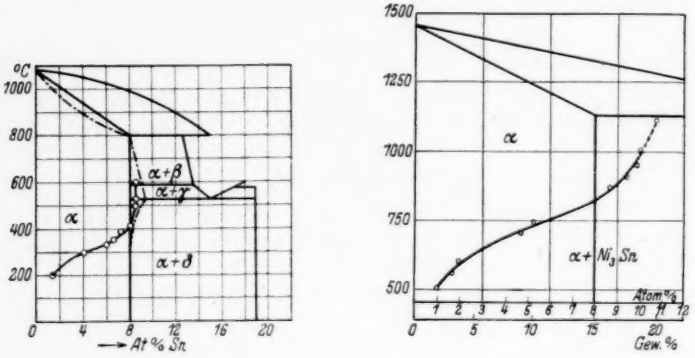
Fig. 8. Der Verlauf des thermodynamischen Potentials der festen Lösung A und seine Gleichgewichtsbedingungen mit der Phase B. Links (a) der Fall des Gleichgewichts der beiden Phasen, rechts (b) der Fall des gleichzeitigen Existierens der drei Phasen A_1, A_2 und B

der Kurve auf dem Diagramm: Thermodynamisches Potential-Konzentration in der Nähe der Werte $c_0(1-k)^2$, und wir erhalten einen fast geradlinigen Teil der Kurve. Neben c_0 beginnt die Krümmung der Kurve nach oben. Bei hohen Temperaturen kommt die Tangente AB mit einem stärker gekrümmten Teil der Kurve in Be-

rührung, und beim Sinken der Temperatur rollt sie längs der Kurve. Infolge der größeren Krümmung an dieser Stelle wird die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur relativ klein bleiben. Wenn die Tangente AB auf das Gebiet mit geringerer Krümmung übergeht, so ändert sich die Löslichkeit mit der Temperatur bedeutend stärker, und weiterhin folgt wieder ihre langsamere Änderung, die durch das gewöhnliche logarithmische Gesetz wiedergegeben wird. Wir bekommen wieder denselben Gang der Kurve der Löslichkeitsgrenze, der auf der Fig. 7 abgebildet ist. Die Kurve b auf der Fig. 8 gibt einen von dem vorhergehenden etwas verschiedenen Fall wieder, wenn die Änderung der Krümmung infolge des Gliedes ΔW dermaßen groß wird, daß schon bei verhältnismäßig hoher Temperatur drei Minima (A_1', A_2, B) vorhanden sind, zu welchen man zwei Tangenten führen kann. Hier muß außer dem heterogenen Gebiet ($A_2 B$) noch ein zweites Gebiet ($A_1 A_2$) entstehen und es kann auch bei einer bestimmten Temperatur ein Tripelpunkt entstehen, wenn die drei Phasen A_1, A_2 und B gleichzeitig sich im Gleichgewicht befinden. Weiter wird das Minimum A_2 höher als die Linie $A_1 B$ liegen und bei weiterem Sinken der Temperatur wird die Phase B nur im Gleichgewicht mit der festen Lösung A_1 sich befinden, wobei die Löslichkeit der letzteren sich kontinuierlich wieder nach dem Gesetz (10) ändern wird. Das Zustandsdiagramm, welches dabei entsteht, ist schematisch auf der Fig. 8b wiedergegeben.

Diese theoretischen Betrachtungen über den Verlauf der Löslichkeitsgrenze der α-Phase finden ihre Bestätigung durch experimentelle Angaben, die hauptsächlich in letzter Zeit erhalten wurden. In den meisten Diagrammen, wie sie in den früheren Forschungen angegeben werden, verläuft die Grenze des α-Gebiets in Legierungen vom Messingtypus und analogen Legierungen (Ag–Zn, Au–Zn, Ag–Al, Cu–Al usw.) als eine fast vertikale Linie, was auf die Unabhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur hinweist. Jedoch ist es erlaubt zu bezweifeln, daß Diagramme dieser Art die tatsächliche Lage wiedergeben und dem stabilen Gleichgewicht entsprechen. Im besonderen wurde gezeigt[11]), daß die Löslichkeit des Sn in der α-Phase der Bronze bei niedrigem Temperaturintervall sehr stark von der Temperatur abhängt, indem sie sich von 8,5% bei 500° bis 1,3% bei 218° ändert. Nach Jette und Fetz[13]) wird dasselbe für die Legierung NiSn beobachtet; ihre röntgenographischen Angaben befinden sich im scharfen Gegensatz zu den alten Untersuchungen, die die Unabhängigkeit der Grenzen der festen Lösung Sn in Ni von der Temperatur feststellten. Diese beiden Diagramme unter Berücksichtigung der letzten Arbeiten, sind in Fig. 9 angeführt. Der Gang der Löslichkeitsgrenze hat eine

überraschende Ähnlichkeit mit dem, was von der Theorie verlangt wird. Auf Fig. 10 ist das Diagramm Cu–Be wiedergegeben, in dem man wieder den charakteristischen Gang der Löslichkeitsgrenze er-



a) b) ——— Voss, ○—○ Jette u. Fetz

Fig. 9. Die Grenze der festen Lösung α
a) in der Legierung Cu–Sn [nach Konobejewski und Tarassowa[11]],
b) in der Legierung Ni–Sn [nach Jette und Fetz[13]]

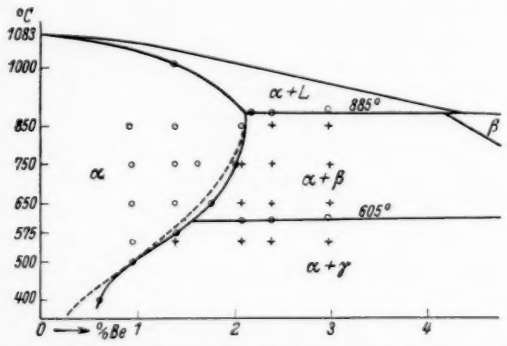


Fig. 10. Temperaturverlauf der Löslichkeitsgrenze von Be in Kupfer.
– – – – Tanimura u. Wassermann, ——— Pereslegin (unveröff.),
○ α-Phase, + (α + β)

kennen kann, die aus drei Teilen besteht: steiler Abfall bei hohen Temperaturen, Umbiegung im Gebiet der mittleren Temperatur und langsamere Änderung der Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen, welche mehr oder weniger der durch die Theorie geforderten logarithmischen Beziehung entspricht. Der geradlinige vertikale Gang der

meisten anderen ähnlichen Diagramme ist natürlich kein Argument gegen diese Theorie, sondern kann durch beträchtlich große Fähigkeit dieser Legierungen zur Unterkühlung erklärt werden*).

Je größer die Ausgangskonzentration der übersättigten Lösung ist, bei desto tieferer Temperatur ist natürlich die Umbiegung der Lösungskurve zu erwarten. In diesem Sinne könnte man alle ähnlichen Legierungen in eine Reihe nach ihren Fähigkeiten zur Umwandlung in tiefen Temperaturen bringen.

	α-Phase der Legierung	Konzentration der Elektronen bei maximaler Sättigung	Bemerkungen
	Ag–Cd	1,44	
	Cu–Al	1,42	
	Cu–Zn	1,38	
	Ag–Zn	1,36	
	Ag–Sn	1,36	
	Au–Zn	1,31	
	Ag–Al	1,28	
*)	Ni–Sn	1,30	*) Wenn man für Ni die Anzahl der freien Elektronen gleich 1 setzt
	Cu–Sn	1,26	
	Cu–Be	1,18	

Die letzten Zahlen in dieser Reihe gehören denjenigen Systemen an, in denen die Anwesenheit der Umbiegungen auf der Löslichkeitskurve als unbestritten festgestellt ist. Die naheliegendsten in diesem Sinne sind Ag–Al und Au–Zn (vgl. die Anmerkung oben) u. a. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen in diesen Systemen die unterdrückten Umwandlungen bei tiefen Temperaturen aufdecken, und damit die theoretische Annahme bestätigen. Dabei ist die Umwandlung des ersten Typs Fig. 8a, sowie auch vom zweiten, Fig. 8b zu erwarten. In Verbindung hiermit ist es interessant zu bemerken, daß es vor kurzem Hanson und Pell-Walpole[12]) tatsächlich gelungen ist, in der Legierung Cd–Sn eine Umwandlung mit einem Tripelpunkt (Fig. 11) festzustellen. Das von ihnen erhaltene Diagramm ist dadurch bemerkenswert, daß es auf die Möglichkeit des heterogenen Gleichgewichts zwischen zwei Phasen, die dieselbe

*) In Verbindung hiermit ist die Bemerkung von Westgren interessant, der die Legierung Au–Zn untersucht hat, daß er in deformierten Proben der α-Phase eine Umwandlung beobachtet hat, welche leider nicht näher untersucht wurde. Man kann überhaupt eine Deformation, die der Glühbehandlung vorhergeht, als eine Methode empfehlen, die die Umwandlung dieses Typs beschleunigt und die Legierung dem Gleichgewicht nähert. Diese Methode wurde mit Erfolg von uns auf eine Reihe von Fällen angewandt.

Struktur haben, sich voneinander nur durch die Konzentration unterscheiden, hinweist*). Es wäre unbedingt notwendig, ihre Angaben durch röntgenographische Analyse zu überprüfen, dann könnte man zweifellos behaupten, daß die beiden theoretisch vorausgesagten

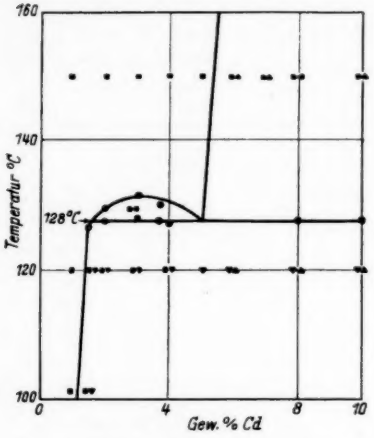


Fig. 11. Zustandsdiagramm Cd–Sn nach Angaben von Hanson und Pell-Walpole

- Thermal analysis microscopical evidence
- α = Solid solution
- $\alpha + \alpha_2$
- α + Eutectic ($\alpha + \beta$)
- Eutectoid ($\alpha + \beta$)
- α + Eutectoid
- Eutectoid = Eutectic

Fälle tatsächlich bei Legierungen beobachtet werden. Die Erfahrung muß auch auf das Existieren der Diagramme des Übergangstyps zwischen diesen beiden Fällen hinweisen.

Zusammenfassung

1. Die vorhandenen Angaben über die Struktur und Gebiete der Stabilität der Phasen vom Hume-Rothery-Typ führen zur Folgerung, daß es richtiger ist, diese Phasen nicht wie chemische Verbindungen mit bestimmter chemischer Formel, sondern wie die wahren intermetallischen Phasen von veränderlicher Zusammensetzung anzusehen, deren Stabilität in erster Reihe durch die Eigenschaft des Elektronengases von gegebener Konzentration ein Minimum der Energie bei bestimmtem Gitterbau zu geben, bedingt wird.

2. Die Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts zweier fester Lösungen wurden bestimmt. Die freie Energie der festen Lösung wird festgestellt: 1. durch die Änderung der Entropie bei Vergrößerung der Konzentration der festen Lösung; 2. durch die Vergrößerung der Energie infolge der ungleichmäßigen Spannungen im Gitter; 3. durch die Schwankungen der kinetischen Energie der

*) Einen anderen Fall dieser Art stellt wahrscheinlich die β-γ-Phase Al–Zn dar.

Valenzelektronen in der Nähe der kritischen Werte der Konzentration, infolge der Quantenbedingungen (Fermi-Statistik) der Elektronen im Gitter.

3. Die Anwendung der Theorie von Bloch-Brillouin auf die Elektronen des Gitters der festen Lösung erlaubt uns, das Sonderminimum auf der Kurve der gesamten Energie (resp. des thermodynamischen Potentials) zu berechnen. Dieses Minimum kann man mit dem Auftreten von zusätzlichen Bindungskräften (Hume-Rotherysche Affinität) bei bestimmten Konzentrationen in Verbindung bringen. Die Größe des Minimums ist von der Größenordnung des thermischen Effekts bei Vermischung der Metalle.

4. Die weitere Anwendung der Theorie zur Berechnung des thermischen Verlaufs der Löslichkeit (für die α-Phase) gibt Resultate, die qualitativ gut mit den Experimentalangaben übereinstimmen, und erlaubt die möglichen Umwandlungen in festen Lösungen der Legierungen mit veränderlicher Konzentration der Valenzelektronen vorauszusehen.

Literaturverzeichnis

1) A. Westgreen u. G. Phragmen, Ztschr. f. Metallkunde **18**. S. 279. 1926.
2) A. Bradley u. C. Gregory, Phil. Mag. **12**. S. 143. 1931.
3) W. Ekman, Ztschr. phys. Chem. (B) **12**. S. 57. 1931.
4) W. Hume-Rothery, Phil. Mag. **4**. S. 1017. 1927.
5) S. Fagerberg u. A. Westgren, Metallwirtschaft **14**. S. 265. 1935.
6) H. Jones, Proc. Roy. Soc. (A) **144**. S. 225. 1934.
7) L. Brillouin, Quantenstatistik S. 312 u. f. 1931.
8) H. Jones, Proc. Roy. Soc. (A) **147**. S. 396. 1934.
9) U. Dehlinger, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 231. 1935.
10) U. Dehlinger, Metallwirtschaft **14**. S. 145. 1935.
11) S. Konobejewski u. W. Tarassowa, Phys. Ztschr. d. Sow. Un. **5**. S. 848. 1934.
12) S. Hanson u. W. T. Pell-Walpole, Journ. Inst. of Metals **54**. S. 165. 1935.
13) E. R. Jette u. E. Fetz, Metallw. **14**. S. 165. 1935.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 14. Januar 1936)

Zur Theorie der Detonationsvorgänge[1]

Von Wolfgang Finkelnburg

Die Detonation eines Sprengstoffs zeigt bekanntlich gegenüber der einfachen explosiven Reaktion die auffallende Eigenschaft, daß ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit D vom Mechanismus des Zerfalls der Sprengstoffmoleküle unabhängig ist, wenn dieser Zerfall nur schnell genug erfolgt. So gestattet die im Anschluß an Jouguet namentlich von Becker[2]) ausgearbeitete Theorie der Detonationswelle, aus den Anfangswerten von Druck, spezifischem Volumen und Temperatur des Sprengstoffs sowie der Wärmetönung der Zerfallsreaktion nur mittels der Gesetze der Hydro- und Thermodynamik die Detonationsgeschwindigkeit D für die Detonation gasförmiger Sprengstoffe in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen.

Trotz ihrer überzeugenden Einfachheit und Geschlossenheit bleibt aber diese thermodynamische Theorie der Detonationswelle für den am Verständnis der Vorgänge selbst interessierten Physiker unbefriedigend, eben weil sie über diese Vorgänge nichts aussagen kann. So ist es verständlich, daß verschiedentlich der Versuch gemacht worden ist, auf rein gaskinetischem Wege zu einem Verständnis der Detonationsvorgänge zu gelangen, um auf diese Weise der Frage der Zündung von Detonationen und andern noch ungelösten Einzelfragen näher zu kommen[3]). Erfolgreich sind diese Versuche bisher nur in sehr beschränktem Umfang gewesen.

In der vorliegenden Mitteilung soll versucht werden, durch den Nachweis des Zusammenhangs zwischen den Ergebnissen der unzweifelhaft richtigen dynamischen Theorie und den gaskinetischen Vorstellungen über die Molekülbewegung einen Beitrag zum besseren Verständnis der Detonationsvorgänge zu liefern.

Wir gehen dabei aus von dem Ergebnis von Becker, daß die Detonationsgeschwindigkeit D stets gleich ist der Summe aus der

---

1) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Marburg am 22. Februar 1936.

2) R. Becker, Ztschr. f. Phys. 8. S. 321. 1922.

3) Vgl. B. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 52. S. 3120. 1930 sowie eine ausgedehnte Diskussion über diese Frage in der Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 28 u. 29. 1933—1934.

Geschwindigkeit W der hinter der Detonationsfront herströmenden Schwaden und der Schallgeschwindigkeit S in diesem direkt hinter der Wellenfront strömenden Medium

$$D = W + S. \tag{1}$$

Unser Ziel ist, einen Zusammenhang zwischen D und der mittleren Geschwindigkeit der einzelnen Gasmoleküle aufzufinden. Strömt nun ein Gas mit der Geschwindigkeit W, so legt im Mittel natürlich auch jedes einzelne Molekül in einer Sekunde die Strecke W zurück, nur entsprechend der Gastemperatur auf einem mehr oder weniger zickzackförmigen Wege. Die Bedeutung von W ist also gaskinetisch klar. Wir suchen nun nach einer gaskinetischen Deutung der Schallgeschwindigkeit S, wobei wir uns für den Augenblick auf den Fall idealer Gase beschränken[1]). Für diese gilt bekanntlich

$$S = \sqrt{\frac{p}{\varrho} \cdot \frac{c_p}{c_v}} \tag{2}$$

wobei p der Gasdruck, ϱ die Dichte und c_p/c_v das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen bedeuten. Für den Druck setzen wir nach der kinetischen Gastheorie:

$$p = n\,k\,T = \frac{1}{3}\,n\,m\,\bar{v}_T^2 \tag{3}$$

worin n die Molekülzahl pro cm³, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, m die Molekülmasse und $\bar{v}_T$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Moleküle bei der Temperatur T bedeuten. Da ferner

$$\varrho = n\,m \tag{4}$$

ist, erhalten wir durch Einsetzen von (3) und (4) in (2):

$$S = \bar{v}_T \cdot \sqrt{\frac{1}{3} \frac{c_p}{c_v}}. \tag{5}$$

Für Gase mit gleichem c_p/c_v ist also die Schallgeschwindigkeit direkt der mittleren thermischen Molekülgeschwindigkeit proportional. Durch Einsetzen in (1) erhalten wir für die Detonationsgeschwindigkeit

$$D = W + \bar{v}_T \cdot \sqrt{\frac{1}{3} \frac{c_p}{c_v}}. \tag{6}$$

1) Herrn Prof. F. A. Schulze-Marburg verdanke ich den Hinweis, daß dieser durch (5) gegebene Zusammenhang, der in den Handbüchern und der neueren Literatur nicht zu finden ist, in ähnlicher Weise schon einmal von O. E. Meyer in „Kinetische Theorie der Gase“ (Breslau 1895) S. 76 abgeleitet worden ist.

Bis auf den von dem adiabatischen Verlauf des Vorgangs (Fortpflanzung der Detonationsstoßwelle) herrührenden Faktor $\sqrt{\frac{c_p}{c_v}}$ ist also die Detonationsgeschwindigkeit D gleich der Summe aus der Strömungsgeschwindigkeit W und der Komponente der mittleren thermischen Molekülgeschwindigkeit $\bar{v}_T$ in der gleichen Richtung. Denn wenn wir diese Komponente mit $(\bar{v}_T)_x$ bezeichnen, so ist

$$\frac{m}{2}\left(\bar{v}_T\right)_x^2 = \frac{1}{3}\left(\frac{m}{2}\,\bar{r}_T^2\right) \tag{7}$$

und daraus

$$(\bar{v}_T)_x = \bar{v}_T \cdot \sqrt{\frac{1}{3}}. \tag{7a}$$

Der Zusammenhang zwischen der aus der dynamischen Theorie folgenden Größe D und der gaskinetischen mittleren Molekülgeschwindigkeit ist damit für die Stoßwelle in idealen Gasen klargestellt.

Im Fall realer Gase rechnen wir den Gasdruck p in (2) aus der Zustandsgleichung von van der Waals aus, nachdem wir diese durch Vernachlässigung der zwischenmolekularen Kräfte (Glied a/V^2) zu

$$p(V - b) = R\,T \tag{8}$$

V = Molvolumen; b = Eigenvolumen der Moleküle pro Mol

vereinfacht haben[1]). Unsere Gleichungen gelten also nur, solange a/V^2 klein ist gegen p; an diese Voraussetzung aber ist die Gültigkeit von (2) allgemein geknüpft. Für den Gasdruck erhalten wir jetzt statt (3)

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} = \frac{n \cdot k \cdot T \cdot V}{V - b} = \frac{n \cdot m \cdot \bar{r}_T^2}{3} \cdot \frac{V}{V - b} \tag{9}$$

und durch Eingehen in (6)

$$D = W + \bar{v}_T \cdot \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{V}{V - b}}. \tag{10}$$

Der Vergleich von (6) und (10) zeigt, daß in dem die Schallgeschwindigkeit darstellenden zweiten Glied bei realen Gasen der Faktor $\sqrt{\frac{V}{V - b}}$ auftritt[2]). Die Schallgeschwindigkeit steigt folglich (und

1) Die Berechtigung zur Vernachlässigung von a/V^2 gegenüber b liegt in der hohen Temperatur der Gase hinter der Detonationsfront.

2) Eine analoge Überlegung vgl. bei A. Schmidt, Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **30**. S. 365. 1935.

mit ihr die Detonationsgeschwindigkeit!) in dem Maß, wie das Eigenvolumen der Moleküle gegenüber dem Gesamtvolumen beträchtlich wird.

Wir haben also bisher folgendes Ergebnis: Die anschauliche Überlegung, daß die Fortpflanzung einer Zustandsänderung (Stoßwelle) in einem Gas durch die Stöße der das Gas bildenden Moleküle erfolgen muß, haben wir belegt durch den Nachweis, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit D gleich der Summe der Strömungsgeschwindigkeit und der in die gleiche Richtung fallenden Komponente der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle ist. Es sind also Moleküle mit der mittleren Gesamtgeschwindigkeit $\bar{v} = D$ in der Fortpflanzungsrichtung für die Fortpflanzung der Stoßwelle verantwortlich. Der Schluß liegt nahe, daß durch Molekülstöße so großer Energie ($\bar{v}_x \sim 5 \cdot 10^5$ cm/sec^{-1}) auch der die Detonation einleitende Zerfall von Sprengstoffmolekülen bewirkt werden kann (Zündung durch Stoßwelle).

Mit ein paar Worten sei noch auf den bei der Detonation fester und flüssiger Sprengstoffe auftretenden Fall eingegangen, daß die Dichte der hinter der Wellenfront her strömenden Schwaden von der gleichen Größenordnung wie die fester Körper wird. Für diesen Fall versagen unsere bisherigen Rechnungen, da die Voraussetzungen für (2) und (8) ihre Gültigkeit verlieren[1]). In den hochverdichteten Schwaden haben wir es nicht mehr mit freien Teilchen zu tun, sondern haben sie wegen der überwiegenden Wirkung der van-der-Waalskräfte als zusammenhängendes elastisches Molekülsystem aufzufassen. Auch für dieses gilt zwar noch Gl. (1), aber es besteht kein einfacher Zusammenhang mehr mit gaskinetischen Größen. Auch hier entfällt aber im Mittel auf jedes Molekül eine der Temperatur entsprechende thermische Energie $\bar{E}_T$. Im Innern der Schwadenmasse kann diese wegen der Bindungen zwischen den Molekülen nicht als kinetische Energie auftreten, wohl aber an der eigentlichen Wellenfront, d. h. an der Grenze zwischen dem hochverdichteten strömenden und dem im Anfangszustand befindlichen ruhenden Gas, da hier in der Fortpflanzungsrichtung die hemmende Wirkung fehlt. Bezeichnen wir für diese Grenzschichtmoleküle die zur Überwindung der zurückhaltenden Kräfte erforderliche Energie mit A, so erhalten wir für die thermische Geschwindigkeit, mit der diese Moleküle die Grenzschicht verlassen:

$$\frac{m}{2}\bar{v}_T^2 = \bar{E}_T - A \tag{11}$$

1) Für weitere Einzelheiten sei auf eine im Druck befindliche ausführliche Mitteilung in der Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **31**. 1936 verwiesen.

und daraus

$$\bar{v}_T = \sqrt{\frac{2(\bar{E}_T - A)}{m}}. \tag{11a}$$

Durch Wiederholung der Überlegungen über den Zusammenhang von (6) und (7a) können wir auch für diesen Fall die Geschwindigkeit angeben, mit der im Mittel durch die Grenzschichtmoleküle eine Zustandsänderung fortgepflanzt werden kann und erhalten wieder

$$\bar{v} = W + \bar{v}_T\sqrt{\frac{1}{3}} = W + \sqrt{\frac{2(\bar{E}_T - A)}{3m}}. \tag{12}$$

Wegen der fehlenden Möglichkeit der gaskinetischen Deutung der Schallgeschwindigkeit in hochverdichteten Gasen können wir (12) in diesem Fall nicht mit dem aus der dynamischen Theorie folgenden Ausdruck für D vergleichen.

Für das Verständnis vieler Vorgänge, wie der Detonationszündung und der die Detonationswellen begleitenden Leuchterscheinungen [1]) aber scheint die Erfassung des Zusammenhangs der Detonationsvorgänge mit den gaskinetischen Molekülgeschwindigkeiten von grundsätzlichem Interesse.

1) Vgl. Anm. 1) S. 119.

Darmstadt, Physikal. Institut der Technischen Hochschule. Februar 1936.

(Eingegangen 22. Februar 1936)

Absorptions-, Geschwindigkeits- und Entgasungsmessungen im Ultraschallgebiet[1])

Von Christian Sörensen

(Mit 10 Figuren)

Die Absorption[2]) von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten ist, ebenso wie ihre Geschwindigkeit, bisher meistens jeweils nur bei einer Frequenz bestimmt worden. Die Entgasung durch Ultraschallwellen wurde von Taylor und Sproule[3]) immerhin in einem Frequenzbereiche von 50—300 kHz untersucht. Zur Klärung des Mechanismus dieser Effekte erscheint es jedoch notwendig, vorerst einmal ihre Abhängigkeit in einem größeren Frequenzbereiche zu untersuchen. Das ist hier für Frequenzen zwischen etwa 200 bis 1000 kHz an einer Reihe verschiedener Flüssigkeiten ausgeführt; dabei ist auch die Emulsionsbildung und ferner die Druckabhängigkeit der Bläschenbildung wenigstens qualitativ mituntersucht.

1. Versuchsanordnung

Zur Erzeugung der Ultraschallwellen von der Frequenz 194, 380, 530 und 950 kHz wurde eine der üblichen Senderschaltungen

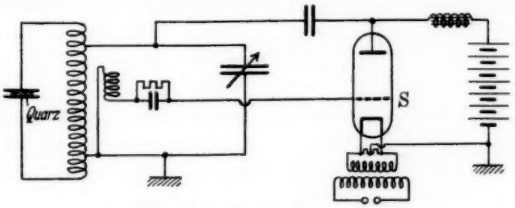


Fig. 1. Schaltplan des Senders

verwandt. Fig. 1 zeigt den Schaltplan, Fig. 2 eine Aufnahme der Apparatur.

Mit der 2,5 kW-Röhre S läßt sich eine reichliche Schwingungsenergie erzielen. Die Röhre wird mit Wechselstrom geheizt.

1) Greifswalder Dissertation 1935.

2) P. Biquard, Compt. rend. **193**. S. 226. 1931.

3) G. T. Taylor u. D. O. Sproule, Trans. Roy. Soc., Can. **23** (Sec. III). S. 91. 1929.

Als Anodenspannung wird hochtransformierter gleichgerichteter Wechselstrom verwandt. Maximal betrug sie 10000 Volt.

Die Quarze mit der Frequenz 194 und 380 kHz hatten einen Durchmesser von 72 mm, die mit der Frequenz 530 und 950 kHz einen solchen von 70 mm.

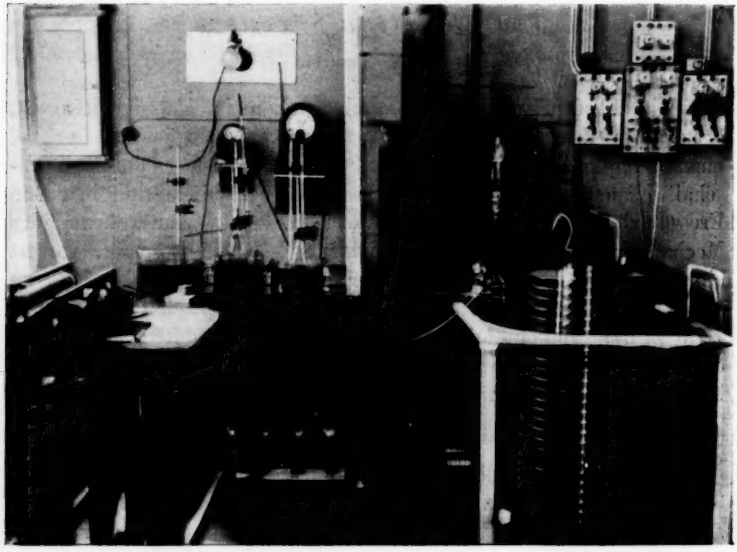


Fig. 2

Zunächst wurde eine neue Quarzlagerung geschaffen, die eine beiderseitige Ausnutzung der Schallschwingungen ermöglichte. Jeder Quarz, der auf beiden strahlenden Flächen mit Platin durch Kathodenzerstäubung bestäubt ist, liegt zwischen zwei Pertinaxscheiben. Zu beiden Seiten des Quarzes wurde je ein Gefäß mit der zu entgasenden Flüssigkeit in den Schallstrahl gebracht. Es trat in beiden Gefäßen eine etwa gleich starke Entgasung ein.

Bei den späteren Messungen, vor allem bei denen der Absorption, wurde der Quarz horizontal gelagert. Dabei wurde nur eine Strahlrichtung ausgenutzt. Die Lagerung wurde beibehalten, da sie sich besonders bei starker Belastung gut bewährte. Es wurde vor allem jegliche Funkenbildung verhindert und die starke örtliche Erwärmung, die entsteht, wenn man den Quarz auf einer Bleiplatte lagert, vermieden. Bei dem freien Schwingen nach beiden Seiten trat

eine Zirkulation im Öl auf, wodurch eine ziemlich gleichmäßige Erwärmung des Öls erreicht wurde.

Da die Reflexion der ausgesandten Wellen auf die Schwingungen des Quarzes einwirken, wurde darauf geachtet, daß der Abstand von den Quarzoberflächen zu den reflektierenden Wänden[1]) nicht gleich war, da in dem Falle die reflektierten Wellen zur gleichen Zeit auf den Oberflächen eintreffen würden und so ein Maximum der Druckschwankung und entsprechend des Piezoeffektes verursachen würden. Wenn die Abstände oben und unten so gewählt sind, daß ein Druckmaximum von oben mit einem Druckminimum von unten oder umgekehrt zusammenfällt, ist der rückwirkende Einfluß ein Minimum. Man erreicht auf diese Weise ein gleichmäßiges Schwingen des Quarzes. Mit dem Quarz von 194 kHz wurde auch bei Dauerbelastung bequem eine Schallintensität von rund 5 Watt/cm² erzielt.

Es muß noch bemerkt werden, daß der Quarz nicht fest zwischen den Pertinaxscheiben eingespannt zu werden brauchte. Wegen des freien Schwingens nach beiden Seiten verschob er sich nicht — auch nicht bei starker Belastung — wie es bei der Lagerung auf der Bleiplatte beobachtet wurde.

Um ohne Schwierigkeit eine genaue Parallelität zwischen der Quarzoberfläche und dem Boden des Versuchszylinders zu erzielen, wurde eine weitere Pertinaxscheibe starr mit der Quarzlagerung verbunden. Die drei Träger der Scheibe besaßen je ein Feingewinde, daß ein Verstellen der Scheibe ermöglichte. Auf die Öffnung der Scheibe, die der strahlenden Fläche des Quarzes entsprach, wurde ein Zylinder mit der Versuchssubstanz gestellt Neben der Parallelität wurde mit der Anordnung erzielt, daß bei verschiedenen Versuchen genau derselbe Abstand $(n \cdot \lambda/2)$ zwischen dem Zylinder

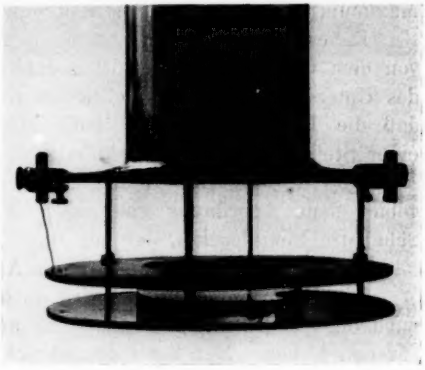


Fig. 3

1) Das ist der Boden des Ölbottiches, in dem der Quarz stand, und der Boden des Versuchszylinders, der in das Öl getaucht wurde.

und dem Quarz beibehalten war. Die strahlende Fläche betrug in jedem Falle 26,5 cm². Die Fig. 3 zeigt die benutzte Lagerung.

Als Untersuchungsgefäß, das in den Schallstrahl der Ultraschallwellen im Öl eingetaucht wurde, wurde ein Glaszylinder von 80 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke benutzt, der am Boden durch eine plane Glasscheibe abgeschlossen war. Die Länge des Zylinders betrug bei den Absorptionsmessungen 80 und bei den Entgasungsmessungen 40 cm.

Die Reflexion der Ultraschallwellen an einer Wand nimmt nicht stetig bei stetig wachsender Wandstärke zu, sondern schwankt periodisch. Boyle und Froman[1]) stellen für die Reflexion eine Formel auf, die mit den Tatsachen gut übereinstimmt. Danach ist die Reflexion:

$$R = \frac{\left(\frac{V_1 \cdot p_1}{V_2 \cdot p_2} - \frac{V_2 \cdot p_2}{V_1 \cdot p_1}\right)^2}{4 \operatorname{ctg}^2 2\pi \frac{d}{\lambda_2} + \left(\frac{V_1 \cdot p_1}{V_2 \cdot p_2} + \frac{V_2 \cdot p_2}{V_1 \cdot p_1}\right)^2}.$$

Darin bedeuten p_1 und p_2 die Dichten, V_1 und V_2 die Geschwindigkeiten, d die Dicke des Reflektors, λ die Wellenlänge in diesem. Der Index „1" bezeichnet das Medium, „2" den reflektierenden Körper. Wenn d, die Dicke der Wand, gleich $n \cdot \lambda_2/2$ beträgt, ist die Reflexion ein Minimum und die Durchlässigkeit ein Maximum. Umgekehrt wird für $d = (2n + 1)\frac{\lambda_2}{4}$ die Reflexion ein Maximum und die Durchlässigkeit ein Minimum.

Da es bei den Untersuchungen nicht erwünscht war, daß die von dem Quarz ausgehende Ultraschallwelle merklich an dem Boden des Untersuchungsgefäßes reflektiert wurde, wurde darauf geachtet, daß die Dicke des Bodens nach Möglichkeit für jede Frequenz einer Stelle maximaler Durchlässigkeit entsprach.

Zur Messung der Intensität wurde eine für das Ultraschallgebiet neue Anordnung entwickelt. Sie beruht auf Messung des Schallstrahlungsdruckes, der mit einer Waage bestimmt wurde.

Die Fig. 4 zeigt die angewandte Apparatur dieser Meßmethode. Die Reflexionsscheibe G wird durch den Schallstrahlungsdruck nach oben gedrückt. Der Ausschlag aus der Ruhelage ist ein Maß für den Druck. Man kann den Ausschlag durch ein verschiebbares Gewicht kompensieren und erhält so den Druck in g/cm². Ein Ausschlag von 10 Skt. entsprach einem Gesamtschallstrahlungsdruck

1) R. W. Boyle u. D. K. Froman, Canad. Journ. Res. 1. S. 405—424. 1929.

von 500 mg. Bei starker Belastung wurde ein Schallstrahlungsdruck von 20 g erzielt. Der Durchmesser der Scheibe war um 10 mm größer als der der strahlenden Fläche des Quarzes. Da sich die Ultraschallwellen als ein paralleles Strahlenbündel ausbreiten, solange die strahlende Quarzfläche groß ist gegenüber der Wellenlänge des Ultraschalls, was bei den Versuchen für alle Frequenzen der Fall war, wurde eine Beugung am Rande der Reflexionsscheibe vermieden.

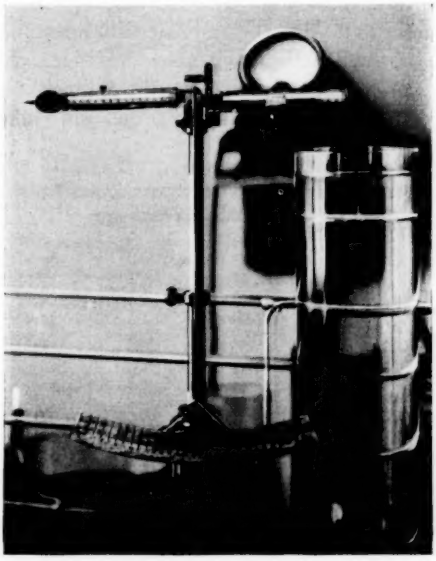


Fig. 4

Bei dem Arbeiten mit der Waage muß vor allem beachtet werden, daß die Dicke der Scheibe einem Maximum der Reflexion entspricht. Nach der von Boyle und Froman angegebenen Formel wurde d berechnet. Als geeignete Dicke ergab sich für die Frequenzen 194 und 380 kHz 4 mm, für 530 und 950 kHz 1,5 mm. Die Reflexionsscheiben bestanden aus Messing.

Die Intensitätsmessung mit der Waage hat gegenüber anderen Methoden — Torsionspendel und Kapillare mit exponentiell geformter Öffnung — den Vorteil, daß sie das parallele Strahlenbündel nicht zerstört, sondern lediglich reflektiert und absorbiert, da die Scheibe der Waage senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Wellen hängt.

Der wesentliche Vorteil der Methode liegt darin, daß man durch Ablesen des Druckes auf der Waage ein absolutes Maß für den Schalldruck und damit für die Intensität erhält, was bisher nicht möglich war.

2. Messungen

A. Absorption

Die Messungen gingen ohne Schwierigkeiten vonstatten. Mit der Waage wurde die Abnahme des Schalldruckes auf einer Strecke

von 66,5 cm gemessen. Für jeden Kurvenpunkt wurde oben und unten ein Bereich von 2—3 cm durch 12—20 Meßpunkte abgetastet, um eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen. Alle Messungen ließen sich gut reproduzieren.

Bei den Flüssigkeiten, die entgast wurden, konnte der Schalldruck nicht durch Kompensieren bestimmt werden, da die dafür erforderliche Zeit zu groß war, so daß sich inzwischen Gasbläschen unterhalb der Reflexionsscheibe ansammeln konnten, die von sich aus die Scheibe nach oben drückten. Der Ausschlag aus der Ruhelage wurde als Maß für die Intensität gewählt. Die Einstelldauer der Waage war so gering, daß die Gasbildung nicht störte.

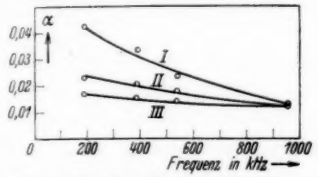
Tabelle 1

Flüssigkeit	Frequenz in kHz	Temperatur in ° C	J_0 in Skt.	J_d in Skt.	J_0/J_d	Absorptionskoeffizient
Nicht entgastes Wasser	194	16,7	12,2	1,4	8,37	0,041
	380	15,9	11,8	2,0	5,76	0,033
	530	16,5	11,4	3,6	3,20	0,022
	950	16,8	11,9	6,7	1,77	0,012
Abgestandenes Wasser	194	15,9	10,9	3,5	3,20	0,022
	380	15,9	11,3	3,7	3,00	0,020
	530	16,3	10,9	4,1	2,64	0,017
	950	15,8	10,4	5,9	1,77	0,012
Ausgekochtes Wasser	194	18,6	11,8	4,5	2,64	0,017
	380	19,1	11,1	5,2	2,23	0,015
	530	18,7	11,5	5,8	2,01	0,014
	950	18,5	12,0	7,2	1,67	0,011
Nicht entgastes Öl (Trafoöl)	194	17,5	12,1	3,2	3,78	0,025
	380	17,6	12,5	4,4	2,82	0,018
	530	17,3	11,8	3,7	3,20	0,022
	950	17,8	12,3	0,8	15,9	0,068
Ausgekochtes Öl (Trafoöl)	194	18,6	11,4	7,4	1,54	0,008
	380	15,5	10,9	6,2	1,77	0,012
	530	18,8	12,4	4,0	3,10	0,020
	950	19,1	11,5	0,8	15,2	0,068
Glyzerin	194	15,3	10,4	6,8	1,54	0,008
	380	18,6	12,8	6,3	2,05	0,013
	530	15,6	11,1	4,2	2,64	0,017
	950	15,8	10,8	1,2	9,02	0,044

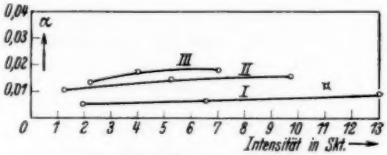
In der vorstehenden Tab. 1 sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen zusammengestellt, die zugleich durch die Kurven der Fig. 5 veranschaulicht werden. Der Absorptionskoeffizient α berechnet sich aus der bekannten Formel:

$$J_d = J_0 \cdot e^{-\alpha d},$$

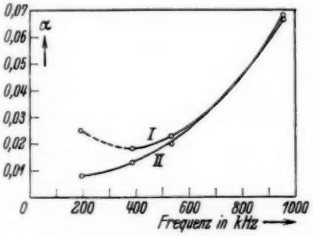
wobei d der Abstand der beiden Meßpunkte ist, J_0 die Intensität



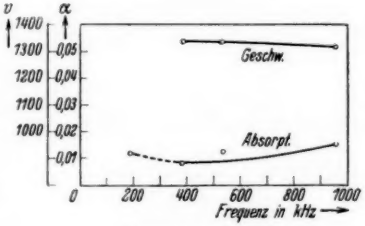
Absorptionskoeffizient von Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz.
Kurve *I* = frisches Leitungswasser
Kurve *II* = abgestandenes Wasser
Kurve *III* = gekochtes Wasser



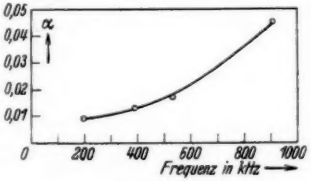
Absorptionskoeffizient in Toluol bei verschiedener Intensität.
⌑ = 194 kHz
Kurve *I* = 380 kHz
Kurve *II* = 530 kHz
Kurve *III* = 950 kHz



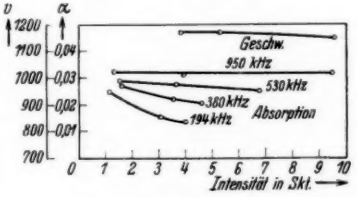
Absorptionskoeffizient von Transformatorenöl in Abhängigkeit von der Frequenz.
Kurve *I* = nicht entgastes Öl
Kurve *II* = gekochtes Öl



Absorptionskoeffizient und Geschwindigkeit in Toluol als Funktion der Frequenz.
Kurve *I* = Geschwindigkeit
Kurve *II* = Absorption



Absorptionskoeffizient von Glyzerin in Abhängigkeit von der Frequenz.
Fig. 5



Absorptionskoeffizient in Alkohol bei verschiedenen Intensitäten und Geschwindigkeit bei verschiedener Frequenz.
Fig. 6

am Anfang und J_d die Intensität nach der durchlaufenen Strecke d bedeuten.

Bei den in der Tabelle angegebenen Flüssigkeiten Wasser, Transformatorenöl und Glyzerin wurde der Absorptionskoeffizient nur bei einer bestimmten, für alle Frequenzen nahe gleichen

Intensität, gemessen, da angenommen wurde, daß die Absorption unabhängig von der Intensität ist.

Bei der Messung von α bei Alkohol ergab sich ein Minimum der Absorption bei der Frequenz von 530 kHz. Da das Ergebnis unwahrscheinlich erschien, wurde die Messung bei einer anderen Intensität wiederholt. Es zeigte sich, daß die Absorption bei Alkohol von der Intensität abhängig ist. Aus dem Grunde wurde die Absorption in den folgenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Intensitäten gemessen.

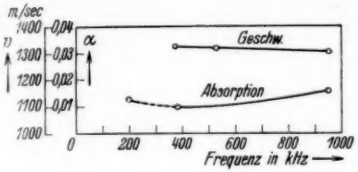
Tabelle 2

Flüssigkeit	Frequenz in kHz	Temperatur in ° C	J_0 in Skt.	J_d in Skt.	J_0/J_d	Absorptionskoeffizient
Alkohol	194	16,5	1,1	0,53	2,08	0,025
			3,0	2,03	1,47	0,016
			3,9	2,85	1,37	0,013
	380	16,7	1,6	0,73	2,22	0,027
			3,5	2,83	1,92	0,022
			4,7	2,53	1,86	0,021
	530	16,8	1,5	0,64	2,36	0,029
			3,7	1,68	2,22	0,027
			6,7	3,10	2,16	0,026
	950	16,9	1,3	0,46	2,58	0,032
			3,9	1,54	2,51	0,031
			9,2	3,55	2,58	0,032
Toluol	194	12,5	11,0	5,2	1,92	0,012*)
	380	13,1	1,9	1,5	1,36	0,0052
			6,6	4,4	1,5	0,0074
			15,8	8,7	1,82	0,011*)
	530	13,5	1,2	0,7	1,72	0,010
			5,1	2,5	2,03	0,014
			9,6	4,3	2,24	0,015
	950	14,1	2,2	1,1	2,00	0,013
			3,9	1,7	2,30	0,016
			6,8	2,7	2,50	0,017

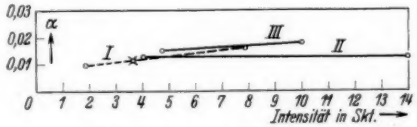
*) Bei diesen Meßpunkten trat eine Entgasung ein. Sie dürfen also mit den anderen Punkten, bei denen keine Entgasung eintrat, nicht gleichgesetzt werden.

In Tab. 3 sind die Absorptionskoeffizienten für Xylol, Aceton und Benzol für verschiedene Frequenzen und z. T. für verschiedene Intensitäten gegeben und in Fig. 7 und 8 graphisch dargestellt.

Bei den Kurven der Absorption als Funktion der Frequenz, die auch bei verschiedenen Intensitäten gemessen wurden, ist als Wert für eine Frequenz der Mittelwert für die verschiedenen Intensitäten genommen. Die Punkte, bei denen Entgasung eintrat, sind davon ausgeschlossen.

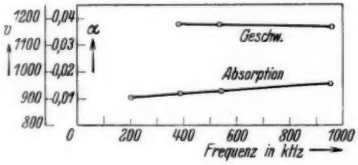


Absorptionskoeffizient und Geschwindigkeit in Xylol bei verschiedener Frequenz.



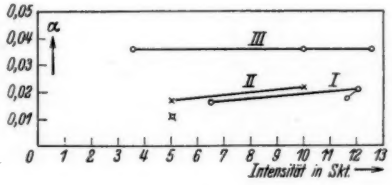
Absorptionskoeffizient in Aceton bei verschiedener Intensität.

Kurve $I = 194$ **kHz** **Kurve** $II = 530$ **kHz**
Punkt ⌑ $= 380$ **kHz** **Kurve** $III = 950$ **kHz**

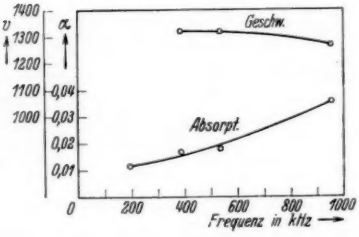


Absorptions- und Geschwindigkeitsmessung in Aceton als Funktion der Frequenz.

Fig. 7



Absorptionskoeffizient in Benzol bei verschiedener Intensität.
Punkt ⌑ $= 194$ **kHz**
Kurve $I = 380$ **kHz**
Kurve $II = 530$ **kHz**
Kurve $III = 950$ **kHz**



Absorptions- und Geschwindigkeitsmessung in Benzol als Funktion der Frequenz.

Fig. 8

Tabelle 3

Flüssigkeit	Frequenz in kHz	Temperatur in °C	J_0 in Skt.	J_d in Skt.	J_0/J_d	Absorptionskoeffizient
Xylol	194	17,8	6,8	3,7	1,85	0,012*)
	380	18,0	7,8	4,6	1,68	0,010
	530	18,6	5,3	3,0	1,77	0,011
	950	19,8	6,3	2,9	2,18	0,015
Aceton	194	18,4	1,8	1,06	1,68	0,010
		19,0	9,8	3,6	2,70	0,019*)
	380	19,2	3,6	2,98	1,8	0,012
	530	19,7	4,0	2,2	1,85	0,012
		19,9	13,2	6,7	1,96	0,013
	950	17,3	4,7	2,15	2,18	0,015
		18,0	7,8	3,4	2,30	0,016
Benzol	194	15,6	6,2	3,5	1,77	0,011
	380	17,2	4,9	1,97	2,50	0,017
		17,4	11,6	3,7	3,10	0,021
	530	18,3	6,8	2,95	2,30	0,016
		18,7	12,3	4,0	3,10	0,021
	950	18,5	3,4	0,48	7,00	0,037
		18,6	9,3	1,3	7,00	0,037
		19,1	13,4	2,1	6,20	0,035

*) Bei diesen Punkten trat wieder Entgasung ein. d betrug 64 cm.

B. Geschwindigkeitsmessungen

Zur Geschwindigkeitsmessung wurde eine sehr einfache Methode verwandt. Die stehenden Wellen wurden durch Lindenkohle sichtbar gemacht. Fast sofort mit dem Einwirken der Ultraschallwellen auf die Flüssigkeit sammelte sich die Kohle in den Knoten an. In den Meßzylinder war eine Skala eingeätzt. Auf diese Weise ließen sich die Wellenabstände sehr leicht messen. Im allgemeinen wurden 50—70 Ebenen ausgezählt, wodurch der Meßfehler auf 2% herabgedrückt wurde. Die Ungenauigkeit in der Frequenzbestimmung betrug etwa 1,5%. Die nebenstehende Fig. 9 zeigt die Schichtung der Lindenkohle zu parallelen Ebenen.

Fig. 9

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den sehr genauen Geschwindigkeitsmessungen von Freyer, Hubbard und Andrews[1]) bei 500 kHz.

1) E. B. Freyer, J. C. Hubbard u. D. H. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**. S. 759—770. 1929.

In der Tab. 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 4

Flüssigkeit	Temp. in °C	Geschwindigkeit bei			Messungen bei 500 kHz von Freyer, Hubbard, Andrews bei 20° C	Geschwindigkeit bei hörbarem Schall	Temp. in °C
		380 kHz	530 kHz	950 kHz			
Nicht entgastes Wasser	—	—	—	—	1487*)	—	—
Entgastes Wasser	—	—	—	—	1520*)	—	—
Glyzerin	—	—	—	—	1923	—	—
Äthylalkohol	19,8—20,4	1178	1176	1160	1168	1160	23,0
Aceton	21,2—22,7	1185	1180	1171	1190	1189	20,5
Benzol	19,5—20,4	1318	1320	1278	1324	1202	23,0
Toluol	20,7—21,2	1339	1334	1326	1327,5	1327,2	20,5
Xylol	19,6—19,8	1322	1318	1302	—	1165	20,0

*) Die Messungen in Wasser sind von G. T. Taylor und D. O. Sproule (Trans. Roy. Soc. Canad. Sec. III. **23**. S. 91—93. 1929) ausgeführt worden. Für Wasser und Öl fanden sie eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz in einem Bereich von 40—600 kHz. Die Werte für den Hörbereich sind dem Landolt-Börnstein entnommen.

Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 7 und 8 wiedergegeben.

C. Entgasung der Flüssigkeiten

Bei der Entgasung galt es vor allem ein geeignetes Maß für die Energie zu finden, die zur Austreibung der Gase erforderlich ist. Man kann die Erwärmung der Flüssigkeit durch Einwirken der Ultraschallwellen nur als Maß für die Intensität der Wellen nehmen, wenn in der Flüssigkeit keine Entgasung eintritt, denn es wurde beobachtet, daß beim Einsetzen der Entgasung der Schallstrahlungsdruck in der Flüssigkeit sank, d. h. die Absorption war gestiegen.

Einige Messungen bestätigten, daß die Erwärmung einer entgasten und einer nicht entgasten Flüssigkeit bei gleicher Schallintensität gleich groß war. Bei der nicht entgasten Flüssigkeit wurde wesentlich mehr Energie absorbiert — wie die Absorptionskurven aufzeigen. Gerade diese zusätzlich absorbierte Energie wird verbraucht, um die Glasblasen auszutreiben. Im Falle einer nicht entgasten Flüssigkeit steigt die Absorption proportional der Intensität an.

Die folgende Tab. 5 mit den dazugehörigen Kurven der Fig. 10 zeigt das Ergebnis für Wasser.

Tabelle 5

Frequenz in kHz	J_0/J_d	Absorpt.-Koeffizient	Entgaste Menge in cm³
194	2,13	0,012	0,5
	2,30	0,015	0,65
	2,57	0,019	1,1
	3,25	0,029	1,2
	5,75	0,050	3,4
	9,00	0,069	5,5
380	4,0	0,039	1,15
	4,4	0,042	1,30
	4,4	0,042	1,35
	4,6	0,043	1,40
	5,0	0,047	1,80
	6,6	0,058	1,90
530	2,50	0,020	0,65
	3,23	0,032	1,10
	3,53	0,036	0,80
	4,00	0,045	0,90
	5,70	0,054	1,55

Die Entgasungszeit betrug 45 Min.; die Flüssigkeitsmenge 2000 cm³.

Den in der Tabelle angegebenen Absorptionskoeffizienten α erhält man durch Subtraktion der Absorptionskoeffizienten von entgastem und nicht entgastem Wasser. Die Genauigkeit bei den Entgasungsmessungen war relativ gering, da ein konstantes Schwingen des Quarzes für die Zeit von 45 Min. nicht erreicht werden konnte. Der Quarz erwärmte sich während des Schwingens merklich und änderte dadurch seine Eigenfrequenz.

Das untersuchte Wasser hatte vor Beginn der Messungen einige Tage an der Luft gestanden. Es handelte sich also um mit Luft gesättigtes Wasser.

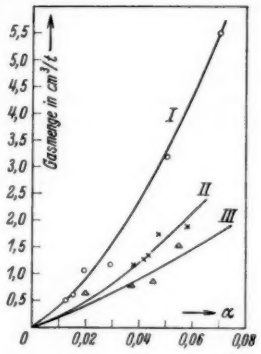
Aus der Erwärmung des Wassers während der Entgasung und durch Vergleich der Absorptionskoeffizienten von entgastem und nicht entgastem Wasser läßt sich die Energie berechnen, die erforderlich ist, um 1 cm³ Gas aus der Flüssigkeit auszutreiben. Für die Frequenz von:

194 kHz ergibt sich 51200 Watt
380 „ „ „ 72600 „
530 „ „ „ 87400 „

Die Entgasung in Abhängigkeit von der Intensität konnte bei der Frequenz von 950 kHz nicht gemessen werden, da erst bei äußerster Belastung eine Entgasung eintrat, die sehr schwach war.

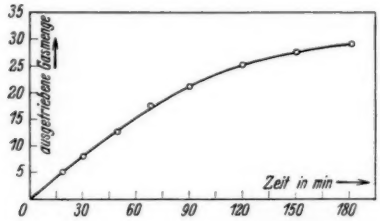
Für Transformatorenöl wurde nur bei den Frequenzen 194 und 380 kHz eine merkliche Entgasung erzielt — bei 380 kHz

allerdings nur im Falle großer Intensität. Es konnte bei 194 kHz eine größere Entgasungsgeschwindigkeit (d. h. ausgetriebene Gasmenge pro Zeiteinheit) erreicht werden als bei Wasser. Sie betrug



Entgasung von Wasser bei verschiedenen Frequenzen als Funktion des Absorptionskoeffizienten.

Kurve I = 194 kHz
Kurve II = 380 kHz
Kurve III = 530 kHz



Ausgetriebene Gasmenge aus Wasser als Funktion der Zeit.

Fig. 10

aus 2 Liter Öl 5,00 cm³ für 25 Min. Als verbrauchte Energiemenge pro Kubikzentimeter ergab sich 9200 Watt.

Bei den Entgasungsmessungen von Wasser und Öl konnte die Behauptung Richards und Loomis[1]), daß die Gasabgabe während der Behandlungszeit gleichmäßig ist, nicht bestätigt werden. (Vgl. Kurve Fig. 10.)

3. Diskussion der Messungen

Wie schon erwähnt, nimmt der Absorptionskoeffizient mit einsetzender Entgasung plötzlich zu und steigt mit größeren Intensitäten weiter an, wie die Entgasungsmessungen an Wasser zeigen.

Bei den Absorptionsmessungen muß darum darauf geachtet werden, daß keine Bläschenbildung in der Flüssigkeit auftritt. Die durchgeführten Messungen zeigen erstmalig eine Abhängigkeit der Absorption von der Frequenz. Sämtliche Werte für α — vor allem

1) W. T. Richard u. A. L. Loomis, Journ. Amer. Chem. Soc. 51. S. 3086. 1927.

bei Wasser — sind größer als im hörbaren Bereich. Soweit eine Extrapolation der Kurven erlaubt ist, stimmen sie gut mit den Messungen von Biquard[1]) überein. In der Tab. 6 sind die beiden Messungen zusammengestellt.

Tabelle 6

Flüssigkeit	Frequenz in kHz	Absorpt.-Koeffizient berechnet	Absorpt.-Koeffizient gemessen
Wasser	194	0,0002	0,017
	380		0,015
	530		0,014
	950		0,011
	7550*)		0,00065
Toluol	194	0,0049	(0,012)
	380		0,0063
	530		0,013
	950		0,015
	7550*)		0,054
Xylol	194	0,0078	(0,012)
	380		0,010
	530		0,011
	950		0,015
	7550*)		0,047
Aceton	194	0,0044	0,010
	380		0,011
	530		0,012
	950		0,016
	7550*)		0,020
Benzol	194	0,0054	0,011
	380		0,019
	530		0,019
	950		0,037
	7550*)		0,58

*) Diese Messungen stammen von Biquard — ebenfalls die berechneten Werte für den Absorptionskoeffizienten. Er hat α nach der klassischen Formel für die Absorption berechnet.

Aus den Messungen geht deutlich hervor, daß die klassische Absorptionstheorie von Stokes[2]) und Kirchhoff[3]), die die Vorgänge innerhalb der Moleküle unberücksichtigt läßt, für das Ultraschallgebiet nicht mehr genügt. Die stärkere Absorption ist scheinbar durch Resonanz bedingt. Leider wurde bei den gegebenen Frequenzen kein Maximum gefunden. Bei Wasser ist die Stelle stärkster Absorption bei der Frequenz von 194 kHz schon überschritten.

1) P. Biquard, Compt. rend. **193**. S. 226—229. 1931.
2) C. G. Stokes, Cambridge Trans. Phil. Soc. **8**. S. 297. 1845.
3) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **134**. S. 177—193. 1868.

Die Frequenzabhängigkeit der Geschwindigkeit kann nicht durch die Beobachtung einer „Absorptionsbande" von Boyle, Froman und Field[1]) erklärt werden. Die Verfasser stellten bei Geschwindigkeitsmessungen von Flüssigkeiten in Glaszylindern bei einer bestimmten Frequenz einen Sprung in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit wie in der Absorption fest.

Sie erklären die Erscheinung durch Auftreten von Radialschwingungen in dem Glasrohr. Nach Field[2]) versuchen sich im Gebiet der radialen Schwingungen zwei verschiedene Schallgeschwindigkeiten auszubilden. Dadurch erklärt sich die Erscheinung, daß sich in dem Bereich stehende Wellen schlecht ausbilden.

Die Frequenz, bei der die „Absorptionsbande" auftritt, ist vom Durchmesser und der Wandstärke des Rohres, nicht von der darin enthaltenen Flüssigkeit abhängig. Für einen Durchmesser von 19 mm tritt die Radialschwingung bei 70—80 kHz auf, für 35 mm bei 34 bis 40 kHz. Die hier benutzten Frequenzen liegen also weit oberhalb der auftretenden Radialschwingung. Hinzu kommt noch, daß der Durchmesser bei den Messungen 80 mm betrug. Es bildeten sich weiterhin ohne Schwierigkeit scharfe Knotenlinien bei der Sichtbarmachung der stehenden Wellen aus, was in der „Absorptionsbande" nicht möglich wäre.

In einem Schallfeld wird von den Stellen, die im Augenblick komprimiert sind, deren Temperatur somit über dem Mittelwert liegt, Wärme abgegeben nach den Stellen, die gerade dilatiert sind. Diese Wärme wird der Schallenergie entzogen. Ist die Frequenz so klein, daß selbst bei den größten praktisch benutzten Amplituden ein vollkommener Temperaturausgleich stattfinden kann, wird eine Änderung der Intensität auf die Absorption keinen Einfluß ausüben. Ebenfalls nicht in dem Bereich, wo die Zeit zwischen den einzelnen Wellenzügen klein ist gegenüber der Einstelldauer des Temperaturgleichgewichtes. Verhalten sich dagegen die Frequenz und die Amplitude so, daß bei einer mittleren Amplitude sich gerade das Gleichgewicht einstellen kann, so ist das bei derselben Frequenz und einer größeren Amplitude nicht mehr möglich.

Wenn das Gleichgewicht sich nicht mehr einstellen kann, wird der Welle weniger Energie entzogen. Es muß in einem bestimmten, für jede Flüssigkeit von dem Wärmeleitvermögen abhängigen Fre-

1) R. W. Boyle, D. K. Froman u. G. S. Field, Canad. Journ. Res. **6**. S. 102—118. 1932.

2) G. S. Field, Nature **128**. S. 117. 1931 und Canad. Journ. Res. **5**. S. 131—148. 1931.

quenzbereich eine Abhängigkeit der Absorption von der Intensität erwartet werden.

Die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit ergibt nur für Alkohol bei 194, 380 und 530 kHz eine Abnahme der Absorption mit steigender Schallenergie. Ob diese Abnahme wirklich durch die angeführte Überlegung bedingt ist, konnte bisher nicht bewiesen werden. Für Toluol und Benzol bei 380 und 530 kHz wird eine geringe Zunahme der Absorption für größere Intensitäten gefunden. Es ist möglich, daß der Anstieg durch eine nicht sichtbare Bläschenbildung bedingt ist. Die Absorption in Aceton und Wasser ist unabhängig von der Intensität. Die bei 194 kHz für alle Flüssigkeiten einsetzende Entgasung machte eine Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit unmöglich. Hier stieg der Absorptionskoeffizient proportional der Schallenergie an.

Bei den Flüssigkeiten, die eine Intensitätsabhängigkeit der Absorption aufweisen, wie z. B. Alkohol, muß auch eine Änderung der Geschwindigkeit mit steigender Intensität erwartet werden. Wegen der leicht einsetzenden Entgasung bei 380 und 530 kHz konnte die Intensität nur sehr wenig variiert werden. Innerhalb dieser Änderung wurde keine Geschwindigkeitsabweichung festgestellt. Bei der Frequenz von 950 kHz blieb die Geschwindigkeit innerhalb eines großen Intensitätsintervalls konstant, was auch nach den Absorptionsmessungen zu erwarten war.

Bei der Frequenz von 950 kHz trat nur bei Wasser eine Entgasung ein und dort auch nur, wenn die untersuchte Flüssigkeitssäule nicht höher war als 50 cm. Durch genaueres Beobachten dieser Erscheinung zeigte sich, daß der von Johnson[1]) angegebene „kritische" Druck keine Konstante für das gesamte Ultraschallgebiet, sondern sehr stark frequenzabhängig ist, und zwar wird er bei höheren Frequenzen wesentlich kleiner.

4. Zusammenfassung

Es wurden Absorptions-, Geschwindigkeits- und Entgasungsmessungen in Flüssigkeiten im Ultraschallgebiet in einem Frequenzbereich von 194 bis 950 kHz ausgeführt. Zur Messung der Ultraschallintensität wurde eine neue Anordnung entwickelt. Der Schalldruck wurde mittels einer Waage bestimmt.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren Wasser, Transformatorenöl Glyzerin, Alkohol, Toluol, Xylol, Aceton, Benzol.

1) G. H. Johnson, a. a. O.

Bei den Absorptionsmessungen zeigt sich außer bei Wasser ein Ansteigen der Absorption mit zunehmender Frequenz. Die Flüssigkeiten Alkohol, Toluol und Benzol zeigten weiterhin eine Abhängigkeit der Absorption von der Intensität der Ultraschallwellen.

Die für die Entgasung verbrauchte Energie wuchs bei Wasser mit steigender Frequenz. Sie betrug für die Austreibung von 1 cm^3 Gas:

bei	194 kHz	51 200	Watt
„	380 „	72 600	„
„	530 „	87 400	„

Bei Öl konnte eine starke Entgasung nur für die Frequenz von 194 kHz erreicht werden.

Die Geschwindigkeitsmessungen ergaben nur bei Benzol eine sichere Abnahme der Geschwindigkeit mit steigender Frequenz.

Qualitativ wurde die geringere Emulsionsbildung und die Abnahme des „kritischen" Druckes mit höherer Frequenz nachgewiesen.

Die Erscheinungen der Flüssigkeitsentgasung und der Emulsionsbildung durch Schallwellen prägen sich also bei höherer Frequenz nicht stärker aus, sondern verschwinden wieder. Die Frequenz und die Amplitude müssen scheinbar in einem ganz bestimmten Verhältnis zueinander stehen, um diese Effekte zu erreichen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Krüger, bin ich für die Anregung zu der Arbeit und das stets fördernde Interesse zu großem Danke verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Dr. Maske für viele Ratschläge.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Februar 1936)

Ballistische Galvanometer und Stromstoßdauer

Von Heinz Wittke

Bei der Verwendung von ballistischen Galvanometern zur Messung von Stromstößen wird im allgemeinen vorausgesetzt, daß der zu messende Stromstoß im wesentlichen abgeklungen ist, ehe das Drehwerk sich merklich aus der Ruhelage entfernt hat. In diesen Zeilen soll untersucht werden, welche Fehlerberichtigungen am Endausschlage eines ballistischen Galvanometers anzubringen sind, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist[1]).

Da man es für gewöhnlich mit Stromstößen zu tun hat, die zeitlich angenähert exponentiell abklingen, beschränken wir uns hier auf diesen einfachsten Fall. Da wir den Einfluß der Abklingdauer α des Stromstoßes auf den Galvanometerausschlag untersuchen wollen, müssen wir gleich große Stromstöße betrachten, d. h. es muß

$$\int_0^\infty i\,dt = \text{const}$$

sein. Dann können wir den Strom, welcher das Drehwerk durchfließt, darstellen als $i = I\alpha e^{-\alpha t}$. Eigentlich besteht der Stromstoß aus der Differenz zweier Exponentialfunktionen gleicher Amplitude; die eine von ihnen verschwindet aber bei fester Kopplung der erregenden und der ballistischen Spule so schnell, daß man praktisch den Galvanometerstrom als augenblicklich einsetzend betrachten darf. Die Differentialgleichung, welche die unter seinem Einfluß bestehende Bewegung beschreibt, lautet:

$$K \cdot \frac{d^2\varphi}{dt^2} + p \cdot \frac{d\varphi}{dt} + D \cdot \varphi = A \cdot I\alpha e^{-\alpha t}, \tag{1}$$

worin

K das Trägheitsmoment des Drehwerkes,
p seine Dämpfungszahl und
D die Richtkraft des Aufhängefadens

1) Vgl. auch E. Dorn, Wied. Ann. 17. S. 654. 1882; H. Diesselhorst, Ann. d. Phys. 9. S. 712. 1902.

bedeuten, während φ der augenblickliche Ausschlag ist. Setzen wir die immer gewählte Arbeitsbedingung des aperiodischen Grenzfalles voraus, so lautet die Lösung

$$\varphi = \frac{A\,I\,\alpha}{K\cdot(\alpha-\lambda)^2}\cdot\left(-e^{-\lambda t}+(\alpha-\lambda)\cdot t\cdot e^{-\lambda t}+e^{-\alpha t}\right) \tag{2}$$

worin

$$\lambda = \frac{p}{2K} = \sqrt{\frac{D}{K}}$$

ist. Für die Ausschwingungszeit T, bei welcher man den größten Ausschlag Φ abliest, berechnet sich aus $\frac{d\varphi}{dt}=0$ die Beziehung

$$\alpha e^{-\lambda T} - \lambda(\alpha-\lambda)\,T\cdot e^{-\lambda T} - \alpha e^{-\alpha T} = 0,$$

aus der mit der Abkürzung

$$x = (\alpha-\lambda)\,T \tag{3}$$

die Gl. (4)

$$e^{-x} = 1 - \frac{\lambda}{\alpha}\cdot x$$

entsteht. Für den Grenzfall $\lambda \ll \alpha = \alpha_0 \to \infty$, also einen sehr schnellen Stromstoß, geht $x \to \frac{\alpha_0}{\lambda}$ und damit $T \to \frac{1}{\lambda} = T_0$, woraus mit (3) folgt

$$\frac{T}{T_0} = x\cdot\frac{\frac{\lambda}{\alpha}}{1-\frac{\lambda}{\alpha}}. \tag{I}$$

Φ erhält man für ein gegebenes λ/α, in dem man (4) löst, dann aus (3) T bestimmt und in (2) einsetzt; man erhält

$$\Phi = \frac{A\,I\,\alpha\,e^{-\lambda T}}{K(\alpha-\lambda)^2}\cdot\left(-1+(\alpha-\lambda)\,T+e^{-(\alpha-\lambda)\,T}\right),$$

woraus mit (3) zuerst

$$\Phi = \frac{A\,I\,\alpha\,e^{-\lambda T}}{K(\alpha-\lambda)^2}\cdot(-1+x+e^{-x})$$

und dann mit (3) und (4)

$$\Phi = \frac{A\,I\,x}{K\,\alpha\left(1-\frac{\lambda}{\alpha}\right)}\cdot e^{-\frac{\frac{\lambda}{\alpha}\cdot x}{1-\frac{\lambda}{\alpha}}}$$

entsteht.

Für den Grenzfall $\lambda \ll \alpha = \alpha_0 \to \infty$, also einen sehr schnellen Stromstoß, erhält man mit $x \to \frac{\alpha_0}{\lambda}$ (vgl. oben) $\Phi_0 = \frac{AI}{K\lambda \cdot e}$, woraus mit (I) die Schlußgleichung folgt

$$\text{(II)} \qquad \frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{T_0}{T} e^{\frac{T}{T_0}-1}.$$

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über den Verlauf von (I) und (II) und gestattet in bequemer Weise gemessene Φ-Werte auf Φ_0-Werte umzurechnen, die allein als unabhängig von der Geschwindigkeit α des Stoßes die wahre Größe des Stromintegrals ergeben, welches das Drehwerk durchfloß.

α/λ	Φ_0/Φ	T/T_0	α/λ	Φ_0/Φ	T/T_0
0,5	1,806	2,513	7	1,012	1,166
1	1,359	2,000	8	1,009	1,143
2	1,136	1,594	9	1,007	1,125
3	1,069	1,411	10	1,006	1,111
4	1,040	1,307	20	1,001	1,053
5	1,025	1,241	50	1,000	1,020
6	1,017	1,197	100	1,000	1,010

Bei den üblichen Galvanometern ist nun im Mittel $T_0 = 5$ Sek; das ergibt $\lambda = 0{,}2$. Wie die Tabelle lehrt, treten Fehler über $1\,\%$ ($1\,‰$) im Ausschlage auf, wenn $\frac{\alpha}{\lambda} < 8\,(20)$ wird oder $\alpha < 1{,}6$ (4,0) [1]) wird.

Nimmt man einen Fehler von $1\,\%$ ($1\,‰$) bei der Messung in Kauf, so darf man ohne weiteres ein solches ballistisches Galvanometer für Stromstöße benutzen, welche eine kleinere Relaxationszeit als 0,63 (0,25) Sek. besitzen, während die Aufschlagsdauer T in diesem Falle bereits um $14\,\%$ ($5\,\%$) verlängert ist.

Mißt man also die Ausschwingzeit T mit einer Stoppuhr, so hat man umgekehrt an dem Verhältnis T/T_0 ein empfindliches Mittel, um festzustellen, ob man sich noch innerhalb der gesetzten Fehlergrenzen befindet.

1) Derart kleine α treten insbesondere bei der Untersuchung der magnetischen Nachwirkung auf. Vgl. z. B. H. Wittke, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 442. 1935.

Königsberg (Pr.), II. Physikalisches Institut. 11. 3. 1936.

(Eingegangen 13. März 1936)

Hörschwellenbestimmungen mit dem Thermophon und Messungen am Trommelfell

Von E. Waetzmann und L. Keibs

(Mit 3 Figuren)

In Heft 5 dieser Zeitschrift hat Herr v. Békésy[1]) interessante Mitteilungen „Über die Herstellung und Messung langsamer sinusförmiger Luftdruckschwankungen" gemacht. Die in dieser Mitteilung skizzierten Probleme berühren sich vielfach mit Aufgaben, die auch im hiesigen Institut bearbeitet werden bzw. bearbeitet worden sind. Hierzu gehören die Hörschwellenbestimmungen mit Thermophon im freien Schallfeld. Durch einen geistreichen Kunstgriff bei der Erregung der Thermophone ist es Békésy gelungen, ihre Intensität außerordentlich zu steigern. Damit können die Thermophone ohne weiteres zu Messungen auch im freien Schallfeld benutzt werden, und wir gehen wohl nicht fehl in der Annahme, daß Herr v. Békésy in absehbarer Zeit entsprechende Meßergebnisse vorlegen wird.

Wir haben — wenn auch auf einem ganz anderen Wege, als ihn Békésy angibt — bereits zahlreiche Messungen mit „Thermophon im freien Schallfeld" ausgeführt und damit die früher im hiesigen Institut angestellten Messungen mit „Thermophon in Ohrlage" bestätigt und ergänzt. Da wegen anderer Arbeiten unsere Ergebnisse noch nicht vollständig zusammengestellt sind, möchten wir im folgenden wenigstens ein Beispiel für die neuen Thermophonmessungen an der Versuchsperson Kb. geben.

Das Thermophon befand sich an dem einen Ende eines langen Messingrohres von 6 mm Durchmesser, während sich an dem anderen Ende das zu untersuchende Ohr befand. Durch das Rohr wurde die Schallintensität zusammengehalten, so daß Rohre bis zu 30 m Länge benutzt werden konnten. Die Rohrlänge wurde in jedem Falle so gewählt, daß die Dämpfungsverluste an den Wänden so groß waren, daß das Thermophon von dem am Trommelfell reflektierten Anteil der Schallwelle nicht mehr erreicht wurde. In der Nähe der Schallquelle ist die Welle also eine rein fortschreitende, während sich in der Nähe des Trommelfells noch ein stehender Anteil überlagert.

1) G. v. Békésy, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 413. 1936.

Wir haben also in den wesentlichen Punkten die gleiche Konstellation wie bei „Termophon im freien Schallfeld". Vielleicht liegt in der Anordnung insofern noch ein gewisser Vorteil, als die Verhältnisse besonders klar zu übersehen sind. Gemessen bzw. primär er-

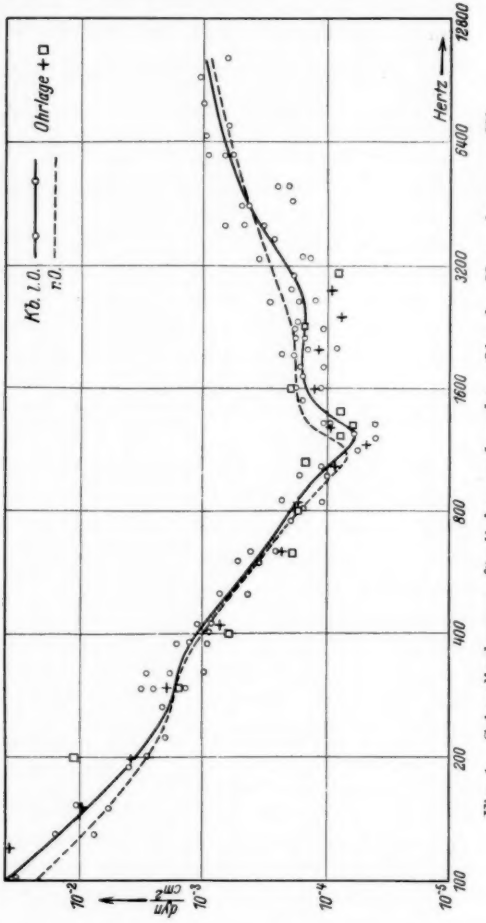


Fig. 1. Schwellenkurven für linkes und rechtes Ohr der Versuchsperson Kb.

rechnet wird der Druck, der in der Ebene des Trommelfells herrschen würde, wenn dort hundertprozentige Absorption stattfände. Zur Umrechnung auf den wirklich am Trommelfell herrschenden Druck braucht man für jede Frequenz noch den Absorptionskoeffizienten a des Trommelfells, sowie den sogenannten Übertragungs-

faktor u, der sich aus Wirk- und Blindkomponente $\bar{w}$ bzw. $\bar{q}$ des Trommelfells nach der Formel $u = \frac{\bar{w}}{\bar{w}^2 + \bar{q}^2}$ errechnet. Die betreffenden Werte konnten mit unserer Apparatur bis 1600 Hz gemessen werden. Für die Umrechnung bei höheren Frequenzen wurden die für 1600 Hz geltenden Werte eingesetzt, um wenigstens in erster Annäherung auch hier die wirklich am Trommelfell herrschenden Drucke anzugeben. Die Unterschiede zwischen diesen und den primär errechneten Druckwerten sind übrigens nicht groß.

Fig. 2a

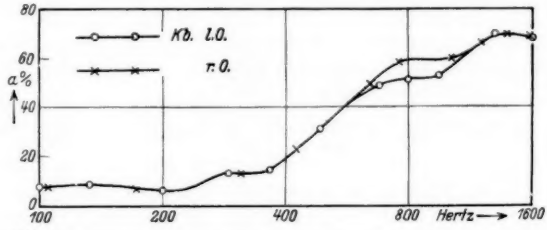


Fig. 2b

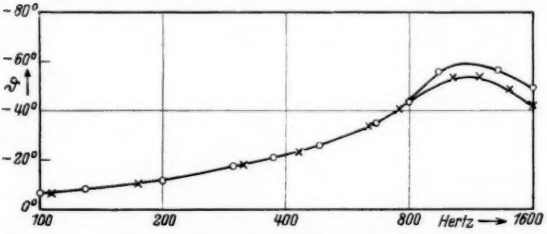


Fig. 2a. Absorptionskoeffizienten für linkes und rechtes Trommelfell der Versuchsperson Kb.

Fig. 2b. Phasensprünge am linken und rechten Trommelfell der Versuchsperson Kb.

In Fig. 1 sind die so gefundenen, an der Hörgrenze am Trommelfell herrschenden Effektivdrucke in dyn/cm² als Funktion der Frequenz aufgetragen. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf das linke, die gestrichelte auf das rechte Ohr der Versuchsperson. Der Übersichtlichkeit halber sind die Meßwerte nur für das linke Ohr eingetragen. Diese Werte sind durch Kreise bezeichnet. Daneben sind, durch Kreuze bezeichnet, die Druckwerte eingetragen, die bei neuen Messungen mit Thermophon in Ohrlage gefunden wurden, und, mit Quadraten bezeichnet, die Werte, die sich bei früheren, im hiesigen Institut ausgeführten Thermophonmessungen ergeben hatten. Fig. 2a zeigt die Absorptionskoeffizienten a des linken und des rechten Ohres und Fig. 2b die entsprechenden Phasensprünge ϑ zwischen der aufs

Trommelfell auffallenden und der reflektierten Welle. Weil sich die gemittelten Kurven für die beiden Ohren weitgehend decken, ist eine saubere Einzeichnung von Meßwerten bei den gleichen Frequenzen schwierig. Deshalb sind für die beiden Ohren mittlere Meßwerte bei verschiedenen Frequenzen (l. Ohr Kreise; r. Ohr Kreuze) eingezeichnet. Die Tabelle enthält die aus den vorgenannten ϑ- und

Tabelle

	Linkes Ohr			Rechtes Ohr		
Frequenz	w	$-q$	u	w	$-q$	u
100	208	660	0,02	228	624	0,02
150	137	540	0,02	128	495	0,02
200	74	415	0,02	83	415	0,02
300	74	260	0,04	66	262	0,04
400	50	200	0,05	46	203	0,04$_5$
600	63	112	0,16	66	114	0,16
800	46	85	0,20	51	78	0,24
1000	32	66	0,25	38	66	0,27
1200	40	56	0,35	43	61	0,32
1400	46	57	0,35	51	61	0,33
1600	50	60	0,34	59	66	0,31

$\mathfrak{d}$-Werten errechneten w- und q-Werte für die beiden Trommelfelle, sowie die zugehörigen u-Werte. Die w- und q-Werte sind in CGS.-Einheiten angegeben, während die oben mit überstrichenen Buchstaben bezeichneten Werte auf den Schallwiderstand der Luft als Maßeinheit bezogen sind.

Auf irgendwelche Einzelheiten gehen wir heute noch nicht ein, möchten uns das vielmehr für die ausführliche Mitteilung unseres Beobachtungsmaterials aufsparen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung der Arbeit herzlichen Dank zu sagen.

Breslau, Physikalisches Institut der T. H., 17. Februar 1936.

(Eingegangen 19. Februar 1936)

Über den Resteffekt bei Zählrohren

Von Walter Christoph

(Mit 13 Figuren)

Einleitung und Problemstellung

Das Geiger-Müllersche Zählrohr hat für Strahlungsmessungen eine weitverbreitete Anwendung gefunden. Am bekanntesten ist es als Zähler für die Ultrastrahlung geworden und hat sich hier neben der Wilson- und Ionisationskammer eine große Bedeutung gesichert. Aber auch zur Zählung von α- und β-Teilchen, γ-Strahlen, Röntgen- und ultravioletten Lichtquanten hat es als relativ einfach zu handhabendes Instrument gute Dienste geleistet. Die Vorteile seiner Verwendung beruhen einmal darauf, daß es als Auslösezähler gestattet, sehr geringe Ionisationen zu messen, wodurch es möglich ist, einzelne Strahlungsquanten nachzuweisen. Es besitzt eine hohe Empfindlichkeit, wenn nur die Primärstrahlung im Feldraum des Zylinders einen oder einige wenige Träger bildet. Der zweite Vorteil besteht in seiner einfachen Handhabung gegenüber Ionisationskammern, welche mit empfindlichen Elektrometern betrieben werden. Im Vergleich zu anderen Strahlungsmessern ist die Herstellung unkompliziert, desgleichen bereitet die Registrierung der Stromstöße bei dem heutigen Stand der Verstärkertechnik keine Schwierigkeiten.

Den Vorteilen in der Verwendung des Zählrohrs stehen einige Nachteile gegenüber, die meßtechnisch von großer Bedeutung sind. Zunächst läßt es in der normalen Betriebsweise nicht die Stärke der Primärionisation erkennen, wie es bei der Ionisationskammer zum Beispiel der Fall ist. Dieser Umstand ist dadurch bedingt, daß der gemessene Stromstoß eine selbständige Entladung darstellt, bei der die Stärke der Primärionisation höchstens für die Zündwahrscheinlichkeit, nicht aber für die im ganzen übergehende Elektrizitätsmenge eine Rolle spielt. Durch die Notwendigkeit, den Strom mittels eines hohen Widerstandes zu begrenzen, ergibt sich als zweiter Nachteil das begrenzte Auflösungsvermögen. Dieses ist im wesentlichen gegeben durch die *Aufladezeit*, die normalerweise Werte von $^1/_{10}$ bis $^1/_{50}$ Sek. annimmt, während die Entladezeit nur etwa $^1/_{1000}$ Sek. beträgt. Man kann also die Intensität der ein-

fallenden Strahlung nicht sehr stark steigern, ohne die gemessene Impulszahl zu korrigieren. Der dritte Nachteil ist der sogenannte Resteffekt: Das Zählrohr gibt auch dann noch Stromimpulse, wenn es nicht künstlich bestrahlt wird. Hierdurch wird die Meßgrenze herauf- und die Meßgenauigkeit herabgesetzt.

Der Resteffekt setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen: der Ultrastrahlung, der radioaktiven Umgebungs- und Eigenstrahlung und einer impulsauslösenden Wirkung im Zählrohr selber. Während der Anteil der Ultrastrahlung im allgemeinen klein ist und die radioaktive Umgebungs- und Eigenstrahlung durch Abschirmung des Zählrohrs und geeignete Wahl seines Elektrodenmaterials weitgehend beseitigt werden kann, ist die dritte Komponente, die Eigenerregung, mit einer großen Unsicherheit behaftet. Es schien im Hinblick auf die Bedeutung, die das Zählrohr heute als Strahlungsmesser hat, angebracht, eine systematische Untersuchung anzustellen, deren hauptsächliche Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt sind.

Die Methode der Untersuchung bestand darin, daß die Eigenerregung in verschiedener Weise verstärkt wurde, um Aufschlüsse über ihre mögliche Natur zu erhalten, wobei von mehr praktischen Erwägungen ausgegangen wurde. Der erste Teil beschäftigt sich daher mit den Einflüssen verschiedener Feldverhältnisse auf die Wirkungsweise von Zählrohren, während im zweiten Teil der Einfluß einiger Füllgase unter verschiedenen Bedingungen untersucht wird. Im III. Teil werden die Möglichkeiten zur Klärung der experimentellen Ergebnisse diskutiert.

I. Der Einfluß von Unsymmetrien des elektrischen Feldes auf die Wirkungsweise von Zählrohren

Über den Einfluß von Verzerrungen des Zylinderfeldes auf Zählrohre liegen in der Literatur bereits einige Angaben vor. Hummel[1]) hat an Zählrohren, die an den Enden durch Isolierstopfen abgeschlossen waren, den Einfluß der Aufladung, den diese durch die beim Stromdurchgang abdiffundierenden Träger erfuhren, untersucht. Ackemann[2]) stellte fest, daß Zählrohre, deren Außenzylinder auf der Innenseite ein Gewinde trugen, keine Veränderung der Zähleigenschaften aufwiesen. Christoph und Hanle[3]) hatten an Netzen außer einer Erhöhung der erforderlichen Spannung ebenfalls keine Änderung der Arbeitsweise gefunden.

1) J. N. Hummel, Phys. Ztschr. **34**. S. 331. 1933.
2) M. Ackemann, Ztschr. f. Phys. **94**. S. 303. 1935.
3) W. Christoph u. H. Hanle, Phys. Ztschr. **34**. S. 641. 1933.

Es schien nun sowohl vom praktischen Standpunkt als auch prinzipiell wünschenswert, etwas Genaueres über die Bedeutung von Feldunsymmetrien auf den Resteffekt und die Wirkungsweise der Zählrohre zu erfahren. Praktisch ist es zum Beispiel von großem Interesse zu wissen, ob es erforderlich ist, daß sich der Draht genau in der Zylinderachse befindet bzw. welchen Einfluß eine Exzentrizität von Draht und Zylinder hat. Eine zweite Frage ist die, ob Feldverzerrungen, die durch Unebenheiten auf der Innenseite des Zylinders verursacht werden, störend wirken. Durch die Arbeiten der genannten Autoren ist eine Entscheidung bereits in dem Sinne gefällt, daß kleine und regelmäßige Unebenheiten (Netz und Gewinde) die Wirkungsweise nicht wesentlich beeinträchtigen. Aufschlüsse mehr prinzipieller Natur über den Vorgang beim einzelnen Stromstoß schienen genauere Untersuchungen von Feldverzerrungen insofern erwarten zu lassen, als die Abhängigkeit einzelner Entladungsformen vom elektrischen Feld und dessen Symmetrieverhältnissen als verschieden zu erwarten ist.

1. Exzentrizität von Draht und Zylinder

Von unmittelbarem Interesse für die Herstellung von Zählrohren ist der Einfluß einer Verschiebung des Drahtes aus der Zylinderachse heraus, da eine genaue Zentrierung z. B. bei Zählrohren aus Glas, bei denen der Draht beiderseitig eingeschmolzen

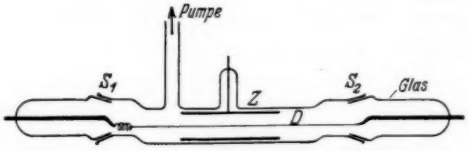


Fig. 1. Zählrohr mit verschiebbarem Draht.
Kleinste Entfernung zwischen Draht und Innenseite des Zylinders 2,5 mm, lichte Weite des Zylinders 15 mm

wird, recht schwierig ist. Zur Untersuchung dieser Frage wurde ein Zählrohr hergestellt, das durch Drehen zweier Schliffe gestattete, innerhalb bestimmter Grenzen eine beliebige Exzentrizität herzustellen. Fig. 1 gibt dieses Rohr wieder. Es bedeuten Z den Zylinder, D den Draht und S_1 und S_2 die beiden Schliffe.

Es wurden nun Zählspannungscharakteristiken ohne künstliche Bestrahlung aufgenommen. Die im folgenden wiedergegebenen Kurven stellen also die Abhängigkeit des gesamten Resteffekts mit den drei Komponenten der Ultrastrahlung, der radioaktiven Umgebungs- und Eigenstrahlung und der Eigenerregung von der Spannung dar.

Es sind die Ergebnisse zweier typischer Meßreihen am gleichen Zähler unter stark variierten Bedingungen wiedergegeben. Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Entladungszahl von der Spannung bei Füllung mit Luft und relativ großem Auflösungsvermögen. Kurve *I* ist die Zählcharakteristik bei möglichst gut zentriertem Draht. Man erkennt den ersten Anstieg, der bei den vorliegenden Druck-

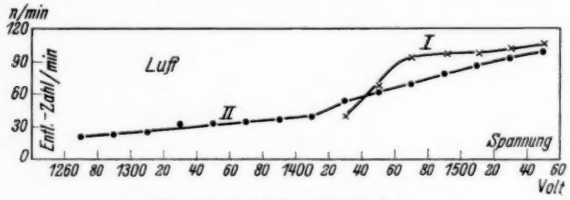


Fig. 2. Zählcharakteristiken.
I Draht zentrisch, *II* Draht exzentrisch

verhältnissen und Rohrdimensionen bei 1470 Volt in den spannungsunabhängigen Zählbereich übergeht. Nachdem die Schliffe um 180° gedreht waren, sich der Draht also in der extremen Stellung befand, wurde unter sonst gleichen Bedingungen wiederum die Zählcharakteristik aufgenommen. Wie man an Kurve *II* sieht, wirkt sich die Dezentrierung des Drahts sehr auffallend aus: Der Zählbereich ist verschwunden. Die Entladungszahl steigt in dem hier verfolgten

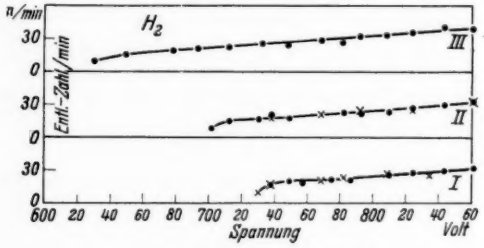


Fig. 3. Zählcharakteristiken.
I Draht zentrisch, *II* Draht exzentrisch, Schliffdrehung etwa 90°,
III Draht exzentrisch, Schliffdrehung etwa 180°

Spannungsbereich kontinuierlich an. Außerdem hat sich die Anfangsspannung beträchtlich verschoben. In Fig. 3 sind die Ergebnisse wiedergegeben, nachdem die Luft durch Wasserstoff ersetzt war. Gleichzeitig waren Auflösungsvermögen und Spannung erniedrigt worden. Kurve *I* stellt wieder den Resteffekt bei möglichst gut zentriertem Draht dar, wobei diesmal der durchmessene Bereich ver-

größert wurde, so daß der zweite Anstieg der Zählcharakteristik zu sehen ist. Durch das verkleinerte Auflösungsvermögen und die Verwendung von Wasserstoff als Füllgas war die Eigenerregung weitgehend ausgeschaltet, wodurch die Verkleinerung der absoluten Werte der Zählentladungen auf etwa ein Viertel gegenüber dem Beispiel der Fig. 2 erklärt wird. Man erkennt deutlich den ersten Anstieg, den spannungsunabhängigen Zählbereich und den Wiederanstieg. Kurve *II* gibt die Abhängigkeit der Entladungszahl von der Spannung bei einer mittleren Stellung (Drehung der Schliffe um etwa 90°) wieder, während Fig. 3, *III* die Verhältnisse bei extremer Stellung des Drahts zeigt. Man sieht also auch hier, daß durch die Verschiebung des Drahts aus der Zylindermitte heraus der spannungsunabhängige Zählbereich beseitigt wird, während sich gleichzeitig die Anfangsspannung beträchtlich nach kleineren Werten verschiebt.

Die obigen Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß zur Zündung der selbständigen Entladung eine gewisse Mindestmenge von Lichtquanten und Ionen durch den Anfangsträger gebildet werden muß, d. h. der Feldverlauf so sein muß, daß das die Entladung einleitende Elektron oder Ion zwischen den energieverzehrenden Stößen gegen Atome oder Moleküle des Gases immer wieder genügend Energie aufnehmen kann, um anzuregen oder zu ionisieren. Die Zahl der Lichtquanten und Ionen muß also eine gewisse Mindestzahl übersteigen. Damit ergibt sich zunächst die Existenz einer Anfangsspannung, deren Wert von den geometrischen Feldverhältnissen, dem Druck und der Gasart abhängt. Die Zählcharakteristik läßt sich unter den obigen Voraussetzungen deuten. Bei guter Zentrierung des Drahts und einer angelegten Spannung, die nur wenig größer ist als die Einsatzspannung, erhält man nur einen kleinen Bereich, in welchem die Feldstärke zur Zündung der Entladung ausreicht. Das Zylinderfeld ist am Rande so geschwächt, daß nur der mittlere Teil des Zylinders als Zähler für einzelne Träger wirkt. Mit zunehmender Spannung vergrößert sich der zündfähige Bereich. Die Entladungszahl steigt also. Die Teile des Zählrohrs, in welchen die Feldstärke zur Zündung zu klein ist, werden kleiner, und man wird dann einen „spannungsunabhängigen Zählbereich" erhalten, wenn durch die weitere Spannungserhöhung die relative Vergrößerung des zündfähigen Feldraums klein ist. (Über den zweiten Anstieg vgl. S. 165.) Man kann somit den spannungsunabhängigen Zählbereich als Sättigungsbereich auffassen. Voraussetzung ist dabei, daß die Zündwahrscheinlichkeit im übrigen für alle Stellen im Zählrohr, wo Träger erzeugt werden, konstant ist.

Im Falle des Zylinders muß das Feld also auch wirklich zylindersymmetrisch sein. Ist dies nicht der Fall, verschiebt man z. B. den Draht aus der Zylinderachse heraus, so wird die Feldverteilung geändert. Bei paralleler Verschiebung bleiben die Niveauflächen zwar Zylinder, die aber jetzt exzentrisch liegen. Der Potentialverlauf wird da, wo die Entfernung des Drahts vom Zylinder am kleinsten ist, am steilsten. An der entgegengesetzten Stelle wird das Feld geschwächt. Das bedeutet einerseits, daß die Einsatzspannung jetzt niedriger wird, daß anderseits der spannungsunabhängige Zählbereich erst bei höheren Werten der Spannung erreicht werden kann. Der erste Anstieg der Zählcharakteristik wird also auseinandergezogen, und das um so mehr, je weiter der Draht aus der Mitte des Zylinders entfernt ist. Tatsächlich erhält man bei exzentrischer Stellung des Drahts unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gar keinen Zählbereich. Der Grund ist leicht einzusehen: Wie man z. B. an Fig. 3 *I* sieht, steigt die Entladungszahl bei höherer Spannung wieder an. Dieser Anstieg ist verursacht durch erhöhte Eigenerregung (vgl. S. 165), die wiederum durch die größere Zahl und Energie der Träger hervorgerufen wird. Diese ist gegeben durch das Feld. Bei zentriertem Draht beginnt der zweite Anstieg bei 790 Volt. Wenn jetzt der Draht verschoben wird, so muß die Eigenerregung bei niedrigeren Werten der Spannung einsetzen, weil an den Stellen höherer Feldstärke die Elektronen und positiven Ionen längs ihrer freien Weglängen größere Energiebeträge aufnehmen, sowohl Stromdichte als auch Energie der Träger damit zunehmen. Man erhält schon bei kleinerer Spannung Feldverhältnisse, die zu erhöhter Eigenerregung führen, d. h. während sich durch die Dezentrierung des Drahts der Beginn des spannungsunabhängigen Zählbereichs nach größeren Spannungen verschiebt, setzt der zweite Anstieg bei kleineren Spannungen ein. Der spannungsunabhängige Zählbereich muß also kleiner werden, wenn er nicht ganz verschwindet. Das letztere ist bei den hier wiedergegebenen Beispielen der Fall.

2. Feldunsymmetrien an dem Zylinder

Regelmäßige und nicht allzu große Verzerrungen des elektrischen Feldes vor dem Zylinder haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Wirkungsweise von Zählrohren. Es wurde zwar an Netzen[1]) als Außenzylinder gegenüber der glatten Oberfläche eine Erhöhung der Anfangsspannung gefunden, die aber durch die Natur der Entladung,

1) H. Christoph u. H. Hanle, a. a. O.

als wesentlich durch die Auslösung von Photoelektronen bedingt, verständlich ist. Um eine beliebig einzustellende Veränderung des Feldes zwischen einer bestimmten Stelle der Kathode und der Anode zu erhalten, wurde ein Zählrohr benutzt, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Es bedeutet Z den Zylinder, der zusammen mit dem Draht D das Zählrohr bildet. Durch Drehen des Schliffes S des Ansatzrohres A konnte der Stift St in das Innere des Zylinders hineinbewegt werden. Die Dimensionen der Anordnung waren: Durchmesser von Z 20 mm, Länge 60 mm, Durchmesser des Drahtes 0,1 mm, Durchmesser des Stiftes 4 mm. Durch eine Umdrehung des Schliffs wurde der Stift um 0,7 mm verschoben. St war oben abgerundet, um die maximale Makrofeldstärke an einer definierten Stelle zu erhalten.

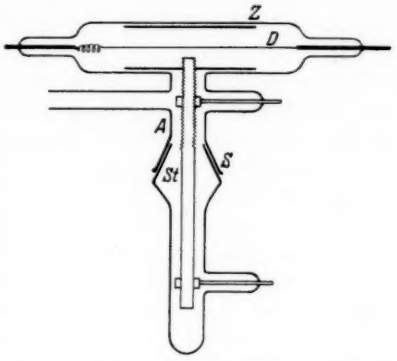


Fig. 4. Zählrohr mit einschiebbarem Stift

Zur Untersuchung des Einflusses, den die Verschiebung des Stiftes auf die Wirkungsweise des Zählrohres hat, wurden zunächst Zählspannungscharakteristiken in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl α aufgenommen. Das Ergebnis ist in Fig. 5 wiedergegeben.

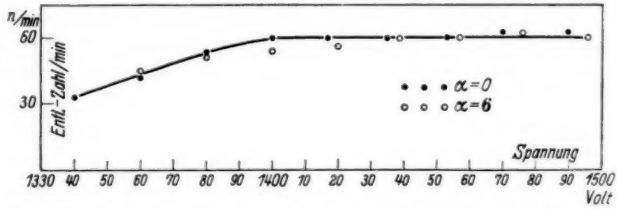


Fig. 5. Zählcharakteristik mit und ohne Feldverzerrung vor der Kathode

Wie man sieht, kann man den Stift über 4 mm in den Zylinder hineindrehen, ohne daß sich eine Veränderung der Zählspannungscharakteristik bemerkbar macht, wenn die Zündung der Entladung im gesamten zündfähigen Feldbereich stattfindet, wie das bei Benutzung des Resteffektes der Fall ist. Dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Anregungs- und Ionisierungsakte in der Hauptsache in unmittelbarer Nähe des Drahtes stattfinden, weil

erst hier die Elektronen die erforderliche Energie aufnehmen können, bzw. die Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit größer werden.

3. Instabilitätserscheinungen

Nachdem somit feststand, daß das Anbringen von Feldunsymmetrien vor der Kathode keinen oder doch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Entladungszahl und die Form der Zählcharakteristik hatte, sofern der Stift nicht übermäßig weit in das Feld hineingedreht wurde, wurden gewisse Instabilitätseigenschaften untersucht, die das Zählrohr als Meßinstrument unbrauchbar machen. Es war zu erwarten, daß sich bei zunehmender Felderhöhung zwischen dem Draht und dem Stift schließlich eine Entladungsform ausbilden würde, die für eng zusammengedrängte Felder mit größerem mittlerem Potentialgradienten typisch ist: der raumladungsbeschwerte Ionendurchschlag. Dieser ist seiner Natur nach eine Glimmentladung, was sowohl aus den sehr viel tiefer liegenden Löschspannungen als auch aus der Verteilung des Leuchtens folgt. Zählrohre, die derartige Erscheinungen aufweisen, sind, obwohl zu Meßzwecken unbrauchbar, besonders geeignet, den Entladungsmechanismus zu studieren, weil man bei ihnen zwei grundsätzlich verschiedene Entladungsformen zu gleicher Zeit erhält.

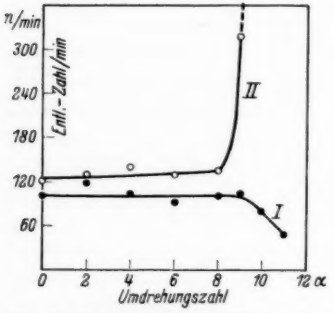


Fig. 6. Abhängigkeit der Entladungszahl von der Stellung des Stifts.
I bei kleinem Auflösungsvermögen
II bei großem Auslösungsvermögen

Im vorliegenden Fall wurde so verfahren, daß bei konstanter Spannung der Stift dem Draht weiter genähert und Impulszahl und Entladungsform beobachtet wurden. Es zeigte sich, daß bei gegebenem Druck und fester Spannung die Entladungsbedingungen bei einer bestimmten Umdrehungszahl α, d. h. bei einer bestimmten höheren mittleren Feldstärke, wesentlich geändert waren. In Fig. 6 *I* ist die Abhängigkeit der Entladungszahl von α dargestellt, wenn das Auflösungsvermögen des Zählers klein ist. Bei $\alpha = 9$, einer Entfernung des Drahtes von dem Stift von 3,7 mm, sinkt die Entladungszahl merklich ab. Der Abfall der Kurve wurde durch Ionendurchschläge verursacht, bei denen die Spannung am Zählrohr bis zum Erlöschen der Entladung sehr viel tiefer absinkt als bei normalen Impulsen. Die Zeit, die das Zählrohr braucht, um bei

einem Ionendurchschlag wieder die Zündspannung zu erreichen, ist natürlich relativ groß gegen die Aufladezeit der normalen Zählentladungen. Die Folge davon ist, daß das Auflösungsvermögen scheinbar kleiner wird, die Entladungszahl muß also abnehmen. Da die Zündfeldstärke für Ionendurchschläge etwas größer ist als die der Zählentladungen, ist es vom Zufall abhängig ob eine einmal eingeleitete Entladung zum Ionendurchschlag führt oder nicht. Infolgedessen sind dann, wenn die bestenfalls erreichbare Feldstärke zwischen Draht und Stift nur wenig über die Mindestfeldstärke für Ionendurchschläge liegt, diese nur in kleiner Zahl zwischen die normalen Zählentladungen eingestreut. Wird die durch das außen angelegte Potential erzeugte Feldstärke durch das weitere Hereinschieben des Stiftes zwischen diesem und dem Draht größer, so wird die für die Ionendurchschläge erforderliche Mindestfeldstärke rascher erreicht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Zählentladung in einen Ionendurchschlag übergeht, wird damit größer. Die Gesamtzahl der Impulse nimmt also weiter ab.

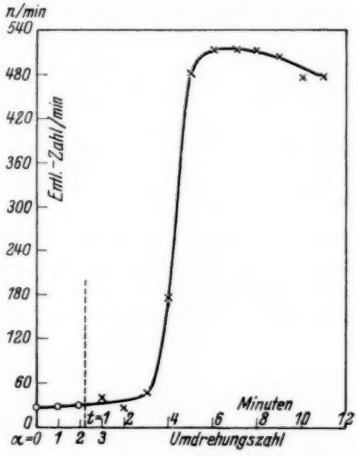


Fig. 7. Selbstaufschaukelung bei Cd-Ni-Zähler mit Feldverzerrung

Der Verlauf der Impulszahlen mit zunehmender Verringerung der Entfernung zwischen Draht und Stift ist ein ganz anderer, wenn das Auflösungsvermögen groß ist. In diesem Fall bleibt die Entladungszahl über die gleiche Strecke konstant wie bei kleinem Auflösungsvermögen. In der kritischen Stellung ($\alpha = 8$—9) nimmt sie jedoch sehr stark und — was in Fig. 6 *II* nicht zu erkennen ist — instabil zu. Die Entladungszahl schaukelt sich von selbst auf, ohne daß im übrigen an den Betriebsbedingungen etwas geändert wird. Ein besonders auffallendes Beispiel dieses Prozesses geben die Fig. 7 und 8, die die an einem mit Wasserstoff gefüllten Cd-Nickelzähler beobachteten Verhältnisse wiedergeben. Kurz nach der Füllung trat der Anstieg bei $\alpha = 3$ ein. Bis zu zwei Umdrehungen des Schliffs war die Entladungszahl vollkommen stabil, um dann bei drei Umdrehungen im Laufe mehrerer Minuten rapid

anzusteigen. Wurde die Spannung abgeschaltet, so erholte sich das Zählrohr, um beim Wiedereinschalten die Impulszahl von neuem zu steigern. Nach einigen Stunden trat der Aufschaukelungsvorgang bei kleineren Werten von α ein. Fig. 8 gibt den Vorgang wieder, wo er bei $\alpha = 1$ einsetzt. Hier ist die Entladungszahl nur für $\alpha = 0$ stabil. Bei einer Schliffumdrehung bleibt sie kurze Zeit konstant, um dann ebenso zuzunehmen wie in Fig. 7. Nach 8 Minuten Beobachtungsdauer wurde der Schliff ohne Abschalten der Spannung wieder zurückgedreht. Die Entladungszahl fiel sofort auf etwa ein Drittel, erreichte dabei aber nicht den Wert des ursprünglichen Resteffektes. Diesem näherte sie sich asymptotisch, wie man aus dem rechten Teil der Fig. 8 ersehen kann.

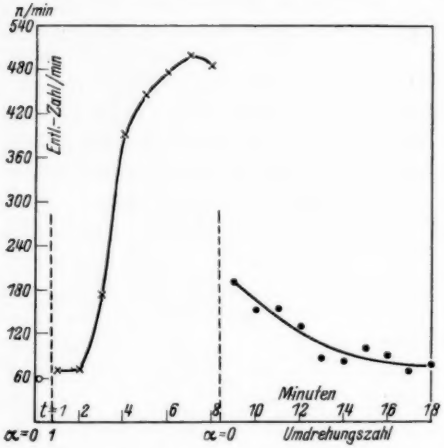


Fig. 8. Selbstaufschaukelung der Entladungszahl bei Cd–Ri-Zähler (linke Seite der Figur) und Abklingen der Entladungszahl nach Beseitigung der Feldunsymmetrie (rechte Seite der Figur)

Das Konstantwerden bzw. die Wiederabnahme der Entladungszahl bei der Aufschaukelung nach einigen Minuten Beobachtungsdauer ist hervorgerufen durch das begrenzte Auflösungsvermögen. Da es sich hier aber nur um die qualitative Feststellung der Instabilität und die Voraussetzungen ihres Erscheinens handelt, konnte darauf verzichtet werden, diesen Mangel herauszukorrigieren.

Der Grund dafür, daß nur bei großem Auflösungsvermögen die Instabilität bemerkbar ist, liegt ohne Zweifel in der vergrößerten Rückzündwahrscheinlichkeit. Die die Nachentladungen hervorrufenden Vorgänge sind normalerweise bei kleinem Auflösungsvermögen abgeklungen, wenn das Zählrohr wieder die Zündspannung erreicht hat. Wird nun der Aufladestrom vergrößert, so ist dies nicht mehr in dem Maße der Fall. Vor Erreichung der Zündspannung setzt viel häufiger eine neue Entladung ein. Bei genügend großem Auflösungsvermögen wird die Spannung am Zählrohr nicht mehr so groß, daß ein einmal eingeleiteter Stromdurchgang zum Ionen-

durchschlag führt. Man erhält also nur noch normale Zählentladungen.

In der Praxis spielen noch Feldverzerrungen, die durch Spitzen und Kanten bzw. Elektrodenformen mit sehr starker Krümmung zustande kommen, eine gewisse Rolle. Es wurde daher der Stift *St* der Fig. 4 mit einer Grammophonnadel versehen, deren Ende ungefähr eine Halbkugel mit einem Radius von $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm bildete. Bei Füllung mit Luft von etwa 15 mm Hg und einer Spannung von 900 Volt wurde für kleines und großes Auflösungsvermögen das in Fig. 9 dargestellte Ergebnis erhalten. Man sieht, daß die Verhältnisse ganz analog den in Fig. 6 wiedergegebenen sind. Bei kleinem Auflösungsvermögen (Kurve *I*) ist die Entladungszahl bis zu einer bestimmten Stellung der Spitze konstant, um dann, wenn Ionendurchschläge auftreten, abzunehmen. Ebenso ergibt sich eine Zunahme, wenn das Auflösungsvermögen groß ist, bei einem Wert der Umdrehungszahl α, der in der Nähe desjenigen liegt, bei dem Ionendurchschläge einsetzen können. Im Gegensatz zu früher, war bei der Spitze eine Instabilität der Entladungszahl nicht beobachtbar, weil diese sehr rasch und steil anstieg. Auch bei großem Auflösungsvermögen traten die Ionendurchschläge zwischen den Zählentladungen auf. In bezug auf den in Frage stehenden Gesichtspunkt ergibt sich also auch für die Spitze, daß durch sie keine Störung in der Arbeitsweise des Zählrohres hervorgerufen wird, solange noch keine Ionendurchschläge durch die Felderhöhung erzeugt werden.

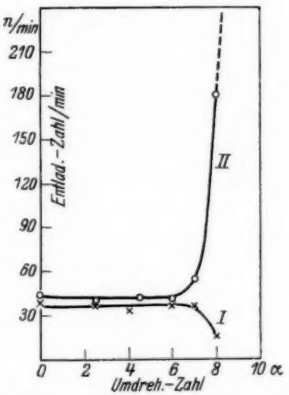


Fig. 9. Abhängigkeit der Entladungszahl von der Stellung einer Spitze (Radius $\approx 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mm). *I* bei kleinem Auflösungsvermögen *II* bei großem Auflösungsvermögen

Aus den bisherigen Versuchen über die Erscheinung der instabilen Arbeitsweise lassen sich folgende Gesichtspunkte herleiten:

1. Von großer Bedeutung sind *starke* Feldstärkeerhöhungen vor der Kathode.

2. Unter Umständen können die Instabilitäten durch Vergrößerungen des Auflösungsvermögens erzeugt werden.

3. Bei Verkleinerung der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode wird das Erscheinen der Instabilitäten gefördert[1]).

4. Die die vermehrten Nachentladungen hervorrufenden Vorgänge sind langsam veränderlich.

5. Wird die Instabilität durch Erhöhung des Feldes erzwungen, so hat die mittlere Feldstärke einen Wert, der von dem der Zündfeldstärke für Ionendurchschläge nicht sehr verschieden ist.

II. Untersuchung einiger Füllgase

Bekanntlich haben Zählrohre mit verschiedenen Füllgasen unter Umständen recht unterschiedliche Zähleigenschaften, was auch in der Literatur mehrfach erwähnt und diskutiert worden ist. Die Gründe, worauf diese Tatsache beruht, sind noch nicht klar. Besonderes Interesse kommt zwei Arbeiten zu, die sich systematisch mit dieser Frage beschäftigen. Bosch[2]) untersuchte die Bedingungen, unter denen ein „Zählen" überhaupt zustande kommt. Er fand, daß bei völliger Sauberkeit der Gase und Elektroden, der Zähleffekt ganz verschwinden kann. Er führt daher die Eigenschaft von Zählrohren, auf einzelne Strahlungsquanten mit definierten Stromstößen zu reagieren, auf Verunreinigungen der Elektroden zurück. In etwas anderer Richtung untersuchte Trost[3]) die Zähleigenschaften. Er beschäftigte sich besonders mit der Entstehung von Nachimpulsen. Seine Versuche mit schweren Dämpfen schienen eine Möglichkeit zur Erklärung zu bieten: Bei sauberen Gasen sollen die Nachentladungen durch negative Ionen, die nach dem Erlöschen noch im Gasraum vorhanden sind, hervorgerufen werden, die durch Stöße im hohen Feld ihre eingefangenen Elektronen wieder abgeben, welche dann zur Neuauslösung der Entladung führen. Durch den Zusatz schwerer Dämpfe, sollen die Entladungsbedingungen derart verändert werden, daß die Anregung und die Trägerbildung nicht mehr im Grundgas, sondern vorwiegend an den Molekülen der Zusatzgase erfolgen, weil diese eine größere Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit besitzen. Gleichzeitig soll die Bindung der Elektronen fester sein, so daß die Neutralisierung durch Stöße im hohen Feld schwerer erfolgt. Das Schlechterwerden (Zunahme der Nachentladungen), das bei einzelnen Zählrohren zu beobachten ist, wird auf die allmähliche Adsorption der Dämpfe an den Elektroden und den Gefäßwänden zurückgeführt.

---

1) Vgl. auch W. Christoph, Ann. d. Phys. [5] **23**. S. 747. 1935.
2) C. Bosch, Ann. d. Phys. [5] **19**. S. 65. 1934.
3) A. Trost, Phys. Ztschr. **36**. S. 801. 1935.

Diese Folgerungen stehen in einem gewissen Widerspruch zu der von Bosch und dem Verf. vertretenen Anschauung, wonach der Zähleffekt bzw. die Veränderung der Arbeitsweise auf einer Veränderung der Oberfläche der Elektroden, in ersterer Linie der Kathode beruhen soll. Es schien daher angebracht, nach einem eindeutigen und entscheidenden Versuch zu suchen, um eine Klärung dieser für die Anwendung und Herstellung der Zählrohre wichtigen Frage herbeizuführen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgeführt. Zunächst sollte der Einfluß der negativen Ionen auf die Rückzündwahrscheinlichkeit festgestellt werden. Es war also zu untersuchen, wie weit die Elektronenaffinität der Füllgase für das Auftreten von Nachentladungen von Bedeutung ist. Hierzu wurde ein Zählrohr, welches jedesmal vor Inbetriebnahme in gleicher Weise vorbehandelt wurde, mit Gasen sehr verschiedener Anlagerungswahrscheinlichkeit gefüllt, und die Arbeitsweise verglichen. Eine Erniedrigung der Temperatur konnte zeigen, ob die Arbeitsweise gleichartig war und den Einfluß der leicht kondensierbaren Anteile des Gases, wie Wasser, Fettdämpfe u. dgl., eliminieren. Aus dem Verhalten bei tiefen Temperaturen konnte sich ein Hinweis auf die Rolle, die die schweren Dämpfe spielen, ergeben.

1. Versuchsanordnung

Die Zählrohre waren vollständig in Glas eingeschmolzen. Der Zylinder bestand aus vakuumgeschmolzenem Nickel und lag innen direkt auf dem 18 mm weiten Glasrohr auf. Die Länge betrug 25 mm. Der Draht bestand aus Wolfram von einem Durchmesser von 0,1 mm. Da die Zählrohre auch bei tiefen Temperaturen betrieben werden sollten, dies aber nur möglich ist, wenn sie trocken bleiben, wurde die aus Fig. 10 ersichtliche Anordnung getroffen. Das Zählrohr Z befand sich in einem weiten Glasrohr, das in der Mitte mittels des Schliffes S auseinandernehmbar war. Der obere Teil besaß eine Glaseinschmelzung E_1, die einerseits zur Pumpe, andererseits zum Zählrohr führte. Außerdem waren noch für die Zuleitungen zwei Metalleinschmelzungen E_2 angebracht. Der untere

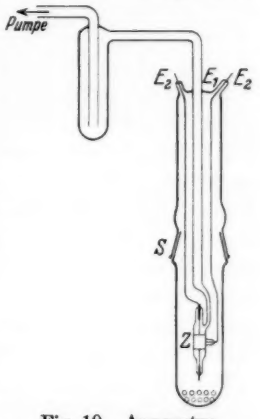


Fig. 10. Apparatur zur Kühlung von Zählrohren

Teil des Schliffrohres enthielt auf dem Boden Chlorkalzium zur Trocknung des Volumens vor dem Abkühlen und war im übrigen frei und leicht zu entfernen. Zwischen Pumpe und Zählrohr befand sich eine Gasfalle. I

Die Herstellung der Gase erfolgte so, daß möglichster Reinheitsgrad sicher war. Wasserstoff wurde elektrolytisch gewonnen und durch ein Palladiumröhrchen in die Apparatur eingelassen. Stickstoff und Sauerstoff wurden in der üblichen Weise aus Natriumazid bzw. Kaliumpermanganat entwickelt. Wenn es darauf ankam, möglichst saubere Gase zu erhalten, wurde die Gasfalle beim Füllen und im Betrieb mit flüssiger Luft gekühlt. II

Die Schaltung der Versuchsanordnung war die übliche: Zählrohr, Spannungsquelle und Ableitwiderstand lagen in Serie. Die Impulse wurden visuell und photographisch mit einem Fadenelektrometer und mit einem von einem Verstärker betriebenen Selbstschreibegerät beobachtet.

2. Vergleich von Füllgasen verschiedener Elektronenaffinität bei verschiedenen Temperaturen

a) *Wasserstoff*

Das Zählrohr wurde ohne weitere Vorbehandlung an die Hochvakuumpumpe angeschmolzen und ausgepumpt. Dabei blieben die Gasbeladungen auf der Glaswand und den Elektroden erhalten. Sodann wurde trockene Luft eingelassen und die Entladungszahl beobachtet. Das Zählrohr arbeitete konstant. Darauf wurde von Neuem abgepumpt und reiner Wasserstoff eingelassen. Das Zählrohr arbeitete auch jetzt noch gut, die Entladungszahl hatte aber zugenommen. Nun wurden die Fremdgase wie Wasser-, Quecksilber- und Fettdämpfe durch Pumpen, Ausheizen und Ausfrieren möglichst weitgehend entfernt. Nach dem Wiederfüllen mit Wasserstoff, der dieses Mal die gekühlte Gasfalle passieren mußte, zeigte sich, daß die Entladungszahl außerordentlich gestiegen war, so daß der Elektrometerfaden nur noch durch Vibrieren in einem kleinen Bereich seines Gesamtausschlags die Existenz intermittierender Stromstöße anzeigte. Jetzt wurde das das Zählrohr umgebende weite Glasrohr mit seinem unteren Teil in flüssige Luft getaucht. Die Temperatur im Inneren fiel dadurch auf $-150°$ C. Das gleiche dürfte auch mit der Temperatur im Innern des Zählrohrs der Fall gewesen sein. Mit der Abnahme der Temperatur ging die Entladungszahl zurück. Fig. 11 gibt diese Tatsache deutlich wieder. Nach Entfernen der flüssigen Luft von dem Schliffrohr stieg die Entladungszahl mit zunehmender Temperatur wieder an. Der Vorgang ließ sich beliebig oft wiederholen. I II

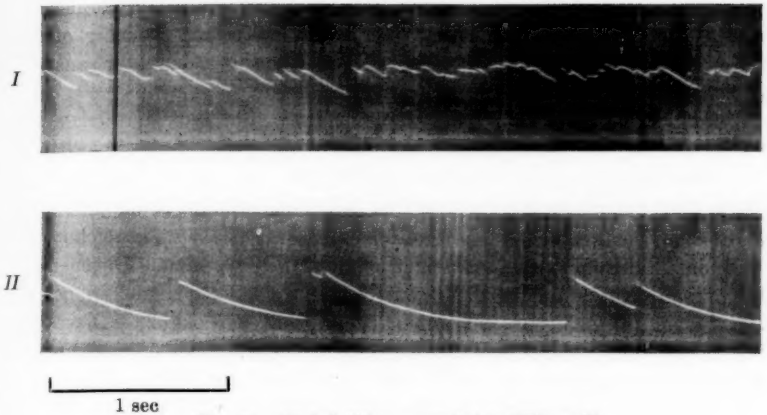


Fig. 11. Nickelzähler, ausgeheizt, Füllgas H_2.
I 20° C, *II* – 150° C

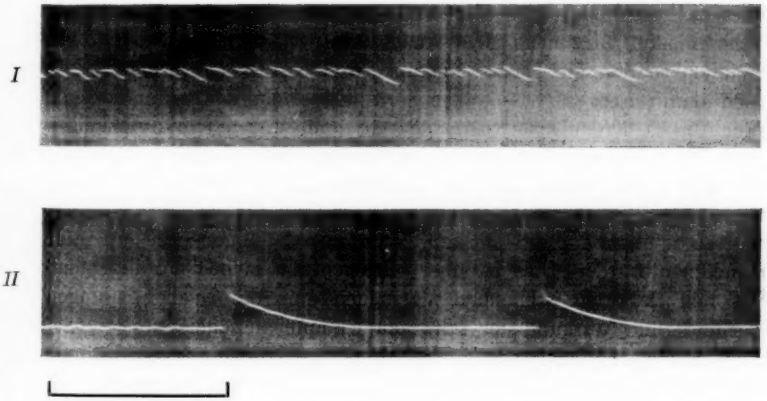


Fig. 12. Ni-Zähler, ausgeheizt, Füllgas O_2.
I 20° C, *II* – 150° C

b) *Sauerstoff*

Nach der Untersuchung des Zählrohrs mit Wasserstoffüllung, wurde unter denselben Vorsichtsmaßnahmen nach vorherigem Auspumpen, Ausheizen und Ausfrieren Sauerstoff hineingelassen. Es stellte sich heraus, daß die Arbeitsweise bei derselben Spannung praktisch gleich geblieben war. Nach der Füllung mit sauberem

Gas war die Entladungszahl sehr groß, fiel aber durch Abkühlen auf -150° C beträchtlich. Auch hier war der Vorgang beliebig oft zu wiederholen. Fig. 12 zeigt eine Filmregistrierung, die unter sonst gleichen Umständen wie Fig. 11 erhalten wurde.

c) *Stickstoff*

Das Verhalten des Zählrohrs nach Füllen mit reinem Stickstoff hatte sich grundlegend geändert. Es traten überhaupt keine Intermittenzen mehr auf. Auch durch Kühlen war nicht zu erreichen, daß das Zählrohr seine Zähleigenschaften wiedererhielt. Dagegen begann die Entladung in niedrigen Frequenzen zu schwingen, wobei der Strom im Zählrohr aber niemals auf Null zurückging. Dieses Verhalten dürfte den Beobachtungen Boschs[1]) entsprechen und auf den Edelgascharakter des Stickstoffs zurückzuführen sein.

Ehe die weiteren Untersuchungen geschildert werden, sollen die obigen Ergebnisse einer Diskussion unterzogen werden. Das Zählrohr hatte in nicht ausgeheiztem Zustand mit Luft und Wasserstofffüllung gut aufgelöste Stöße in kleiner Anzahl aufgewiesen. In diesem Fall hätten also die Fremdgase die große Rückzündwahrscheinlichkeit, die nach dem Ausheizen vorhanden war, verkleinern können, so daß die Entladungszahl normal gewesen wäre. Es läßt sich damit aber nicht die Temperaturabhängigkeit deuten. Denn, wenn noch Fremdgase vorhanden gewesen wären (trotz Ausheizen und Einlassen des Füllgases durch die gekühlte Gasfalle), so wären sie durch das Abkühlen des Zählrohrs auf -150° C an dessen Wänden und Elektroden kondensiert worden. Man hätte also erwarten müssen, daß die Entladungszahl mit abnehmender Temperatur zunehmen würde. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall, so daß bei den in Frage stehenden Versuchen eine die Nachentladungen verhindernde Wirkung der schweren Dämpfe ausscheidet.

Aus dem gleichartigen Verhalten des Zählrohrs bei Füllung mit Wasser- und Sauerstoff, sowohl was die Entladungszahl als auch die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, muß man schließen, daß die Elektronenaffinität keine besondere Rolle bei der Auslösung der Nachentladungen spielt. Die Anlagerungswahrscheinlichkeit für Elektronen von 0,1 e-Volt ist bei Wasserstoff und Stickstoff zu $< 10^{-9}$ und bei Sauerstoff zu $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ gemessen worden[2]). Man hätte also einen groben Effekt beobachten müssen.

---

1) C. Bosch, a. a. O.

2) Vgl. J. Langmuir u. K. T. Compton, Rev. Mod. Phys. 2. S. 193. 1930.

Der Verlauf der Versuche läßt sich jedoch gut durch die Gasbeladung auf den Elektroden erklären. Es ist bekannt, daß feste Körper, die von einem Gas umgeben sind, Atome oder Moleküle dieses Gases mehr oder weniger fest anzulagern vermögen. Diese Beladung kann teilweise oder ganz durch Erniedrigung des Drucks, Temperaturerhöhung und Elektronen- oder Ionenbombardement beseitigt werden. *Es wird nun angenommen, daß die Festigkeit und Stabilität der Gasbeladung für konstantes und rückzündfreies Arbeiten des Zählrohres maßgebend ist.* Die oben angeführten Versuche wären dann so zu deuten: Im nicht ausgeheizten Zustand sind die Elektroden mit einer festhaftenden Schicht von Wasser und anderen ursprünglich vorhandenen Dämpfen und Gasen überzogen. Die Rückzündwahrscheinlichkeit ist klein. Durch hinreichende Temperaturerhöhung (Ausheizen) des Zählrohrs verschwindet die Gasbeladung der Elektroden. Wird das Zählrohr nun wieder in Betrieb genommen, so wird vom Füllgas eine neue Gasbeladung gebildet, die aber nicht die Festigkeit der ursprünglichen zu besitzen braucht. Also kann jetzt bei Zimmertemperatur die Entladungszahl wesentlich größer sein. Da nun die Festigkeit der Gasschicht auf den Elektroden mit abnehmender Temperatur größer wird, muß die Rückzündwahrscheinlichkeit bei Kühlung des Zählrohrs kleiner werden. Damit wäre die Temperaturabhängigkeit erklärt.

Für den Einfluß der Gasbeladung spricht auch die größere chemische Affinität von Sauerstoff und Wasserstoff zu Metallen, während sich Stickstoff bekanntlich ziemlich indifferent verhält. Es ist sehr gut denkbar, daß er nur leichte und lockere Gasbeladungen bildet, die dann eine größere Rückzündwahrscheinlichkeit zulassen.

Die Versuche mit schweren Dämpfen können in folgender Weise umgedeutet werden. Durch das Einbringen der Dämpfe wird das Zählrohr stabilisiert, nicht weil die Rückzündwahrscheinlichkeit im Gasraum verringert wird, sondern weil die Dämpfe leichter an den Elektroden adsorbiert werden. Sie bilden dort leichter eine feste Gasbeladung, als es etwa Wasserstoff oder Sauerstoff tut. Das „Schlechterwerden" der Zählrohre mit der Zeit beruht nicht darauf, daß die Dämpfe an den Elektroden adsorbiert werden, sondern darauf, daß die Gasbeladung im Laufe des Betriebs durch Ionenbombardement beseitigt wird und dadurch die Rückzündwahrscheinlichkeit zunehmen kann. Eine andere Möglichkeit des Einflusses der schweren Dämpfe liegt aber auch darin, daß sie zum Teil den Trägertransport bzw. den für die Löschung der Entladung erforderlichen Raumladungsaufbau übernehmen, und daß dadurch eine geringere Zerstörung der Gasbeladung eintritt.

3. Zeitliche Instabilität eines Zählrohrs

Zur Stützung der oben geschilderten Anschauung kann man noch folgende Beobachtung heranziehen. Ein gleich gebauter Zähler war mehrere Male ausgepumpt und mit reinem Stick- und Wasserstoff durchspült worden. Ausgeheizt war er jedoch nicht. Der Gasraum war also nach der Füllung mit Wasserstoff von Verunreinigungen ziemlich frei, während die ursprüngliche Gasbeladung an den Elektroden und Glaswänden teilweise noch haftete. Falls die schweren Fremdgase im Gasraum eine die Rückzündungen behindernde Wirkung haben sollten, mußte das Zählrohr zunächst relativ schlecht sein, um dann, wenn von den Wänden Verunreinigungen abgegeben werden sollten, besser zu werden. Es wurde folgendes beobachtet: Die Entladungszahl war nach dem Einschalten einige Minuten konstant, nahm aber mit der Zeit instabil zu, d. h. vergrößerte sich

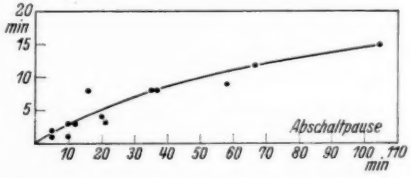


Fig. 13. Abhängigkeit der Zeit bis zum Instabilwerden eines Ni·H_2-Zählers von der Abschaltpause (nicht ausgeheizt)

dauernd, ohne wieder konstant zu werden, bis schließlich das begrenzte Auflösungsvermögen des Zählers dem Aufschaukelungsvorgang ein Ende setzte. Sehr bemerkenswert war nun, daß sich das Zählrohr wieder erholte, wenn die Spannung einige Zeit abgeschaltet war. Nach dem Wiedereinschalten wiederholte sich der Vorgang in gleicher Weise. Die Zeit, bis der Anstieg der Entladungszahl einsetzte, hing von der Dauer der vorangehenden Pause ab. Je größer diese war, desto länger dauerte es, bis das Zählrohr durch den Betrieb instabil wurde. In Fig. 13 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Als Abszisse ist die Pausenlänge in Minuten, als Ordinate die Zeit, die nach dem Einschalten verging, bis das Zählrohr instabil wurde, ebenfalls in Minuten aufgetragen. Wenn auch, was nicht anders zu erwarten ist, die einzelnen Werte stark streuen, ist der Effekt doch klar ersichtlich. Man muß also annehmen, daß durch den Stromübergang selbst die behindernde Wirkung der Fremdgase für die Rückzündungen beseitigt wird. Den obigen Versuch kann man nicht durch den Einfluß der schweren Fremdgase im Gasraum erklären. Denn einerseits waren sie zu Anfang, als

das Zählrohr gut arbeitete, nicht in großer Menge vorhanden, anderseits hat das Ionen- und Elektronenbombardement sicher nicht zu einer größeren Adsorption geführt, sondern eher das Gegenteil bewirkt: Die Elektroden sind „entgast" worden. Gleichzeitig hätte also die Konzentration schwerer Dämpfe im Gasraum größer und damit die Rückzündwahrscheinlichkeit kleiner werden müssen. Das letztere ist aber offensichtlich nicht der Fall. Mit der Annahme, daß die Gasbeladung der Elektroden die Verkleinerung der Rückzündwahrscheinlichkeit verursacht, läßt sich das Ergebnis dagegen gut in Einklang bringen. Zunächst sind die Fremdgase noch fest an die Elektroden gebunden. Durch längeres Bombardement mit Ionen bzw. Elektronen im Betrieb werden sie aufgelockert und zum Teil entfernt. Die Rückzündwahrscheinlichkeit steigt also. Ebenso wie die Auflockerung und Entfernung nimmt auch die Wiederherstellung einige Zeit in Anspruch, wie das Experiment zeigt. Daß im Laufe der Zeit die Zählrohre *stabil* schlechter werden können, beruht darauf, daß sich die durch Ionenbombardement befreiten Dämpfe nicht vollständig wieder auf den Elektroden kondensieren, sondern dies auch auf den isolierenden Teilen wie Glaswand usw. tun können. Dadurch muß die Gasbeladung im Laufe der Zeit weniger stabil werden.

III. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Es sollen nun die Möglichkeiten, die man zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse heranziehen kann, besprochen werden. Da die Nachentladungen durch die vorangehenden Stromübergänge erzeugt werden, sind folgende Fälle denkbar:

1. Die die Rückzündungen auslösenden Ionen, Elektronen oder Lichtquanten stammen aus dem Gasraum.

2. Die maßgebenden Vorgänge spielen sich an den Elektroden ab.

3. Die Ionen, Elektronen oder Lichtquanten entstehen zwar im Gasraum; damit sie zur Auswirkung kommen, ist aber erst eine Veränderung der Elektrodenoberfläche notwendig.

Der erste Fall ist in der Literatur vorwiegend herangezogen worden. Die Trostsche Erklärung der Nachentladungen durch negative Ionen besitzt in Anbetracht des gleichartigen Verhaltens von Sauerstoff und Wasserstoff bei ausgeheizten Zählern wenig Wahrscheinlichkeit, zumindestens ist sie nicht verallgemeinerungsfähig. Die Auslösung der Nachentladungen könnte nun noch durch positive Ionen und Lichtquanten erfolgen. Diese beiden Fälle sind aus folgenden Gründen nicht sehr wahrscheinlich. Die Ionen und

Lichtquanten müßten eine relativ große Lebensdauer besitzen. Es kämen dann für die Erzeugung der Lichtquanten nur metastabile Terme wegen ihrer längeren Lebensdauer und positiv geladene Molekülkomplexe wegen ihrer geringen Beweglichkeit in Frage. Ihre Entstehung hinge z. B. bei dem Zählrohr mit dem eingeschobenen Stift offenbar ausschließlich von den elektrischen Bedingungen ab. Werden diese wieder normal gemacht, so müßte unter der plausiblen Voraussetzung, daß jede Nachentladung durch den unmittelbar vorangehenden Stromübergang erzeugt wird, die Entladungszahl momentan zurückgehen. Ebenso müßte man erwarten, daß beim Übergang zu anomalen Bedingungen die Rückzündwahrscheinlichkeit sofort ihren höheren Wert annähme. Die mitunter sehr langsame Veränderung der Rückzündwahrscheinlichkeit mit der Zeit läßt die Annahme, daß die Nachentladungen durch positive Ionen oder Lichtquanten metastabiler Terme *ohne sonstige Veränderung im Zählrohr* entstehen, als recht unwahrscheinlich erscheinen.

Die zweite und dritte Möglichkeit zur Erklärung der Nachentladungen schreiben den Verhältnissen auf den Elektroden eine besondere Bedeutung zu. Nach Ansicht des Verf. führt eine Zerstörung der Gasbeladung zu einer erhöhten Rückzündwahrscheinlichkeit. Diese Anschauung ist bereits in II ausführlich diskutiert worden und durch Experimente soweit belegt, daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit als richtig angesehen werden kann. Es ist nun die Frage, wie weit, ohne Rücksicht auf eine primäre oder nur behindernde Wirkung der Gasbeladung, sich die Ergebnisse von I, 3, die Instabilitätserscheinungen, hier unterordnen lassen.

Die Neigung der Zählrohre, instabil zu arbeiten, nimmt zu mit der Erhöhung der Feldstärke vor der Kathode. Dies ist leicht zu erklären durch die größere Energie der Ionen, die sie beim Aufprall auf die Elektrode haben, wodurch die Gasbeladung mehr oder weniger zerstört wird. Desgleichen ergibt sich mit zunehmendem Auflösungsvermögen (verkleinerter Aufladezeit) eine Zunahme der Nachentladungen, weil die Veränderung der Gasbeladung *langsam* erfolgt. Die Rückzündwahrscheinlichkeit hat unmittelbar nach dem Erlöschen der Entladung ihren höchsten Wert, um dann mit zunehmender Wiederherstellung der Gasbeladung rasch abzufallen. Infolgedessen muß die Wahrscheinlichkeit für das Einsetzen der Rückzündung mit verkleinerter Aufladezeit zunehmen. Hiermit lassen sich einige Besonderheiten der Zählspannungscharakteristik verstehen. Man beobachtet oft, daß mit zunehmender Spannung die Zählcharakteristik wieder ansteigt. Diese Erscheinung erklärt sich nun zwanglos dadurch, daß die Zahl und Geschwindigkeit der

Ionen mit zunehmender Spannung größer wird, wodurch eine immer größer werdende Zerstörung der Gasbeladung eintritt. Mit zunehmendem Auflösungsvermögen verschiebt sich der zweite Anstieg der Entladungszahl nach kleineren Werten der Spannung. Die Rückzündwahrscheinlichkeit ist größer, weil jetzt das Zählrohr schneller die Zündspannung erreicht. Die impulsauslösende Nachwirkung kann kleiner sein. Schließlich kann jede Veränderung der Spannung auch eine Veränderung der Entladungszahl zur Folge haben.

Durch Verkleinern der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode wird bewirkt, daß eine geringere Zerstörung der Gasbeladung zur instabilen Arbeitsweise führt. Daß verschiedene Gase keinen prinzipiell verschiedenen Einfluß besitzen, ist insofern verständlich, als bei *nicht ausgeheizten* Zählern die ursprüngliche Gasbeladung noch vorhanden ist und damit die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Füllgase nur eine sekundäre Bedeutung besitzen. Die langsame Veränderung der Rückzündwahrscheinlichkeit ist klar, weil die Gasbeladung sich auch nur langsam verändern läßt, sei es durch Ionenbombardement oder durch Abdampfen.

Wenn man somit die Beobachtungen mit Hilfe der Gasbeladungen befriedigend und relativ einfach deuten kann, ist damit noch nichts über die Entstehung der die Entladungen auslösenden Elektronen, Ionen oder Lichtquanten gesagt, d. h. es ist noch zweifelhaft, ob die Gasbeladung nur eine hindernde Wirkung ausübt oder ob bei den durch die vorangehenden Stromdurchgänge herrührenden Veränderungen auf der Kathode selbst Träger oder Lichtquanten gebildet werden. Die Beantwortung dieser Frage kann aus den beschriebenen Versuchen nicht eindeutig erfolgen. Dazu ist es erforderlich, etwas Genaueres über die Zündwahrscheinlichkeit einzelner Träger in Abhängigkeit vom Ort ihrer Entstehung zu wissen, als es heute der Fall ist.

Zusammenfassung

Im I. Teil vorliegender Arbeit werden Versuche beschrieben, welche zeigen sollten, in welcher Weise sich Unsymmetrien des Zylinderfeldes bei Zählrohren auf deren Arbeitsweise und Zähleigenschaften auswirken. Es wird gefunden, daß bei Dezentrierung des Drahtes der spannungsunabhängige Zählbereich verschwindet. Bei der Herstellung von Zählrohren muß also auf eine gute Zentrierung geachtet werden. Weniger groß sind die Einflüsse, die durch Verzerrung des Zylinderfeldes vor dem Zylinder hervorgerufen werden, falls durch die Verformung der Elektrodenoberfläche noch keine Ionendurchschläge auftreten. Bei zu großer Feldstärke, auch

an eng begrenzten Stellen, wird die Arbeitsweise instabil. Im Zählrohr entstehen dann Entladungen, die nicht durch äußere Strahlung verursacht sind, sondern eine Eigenerregung darstellen. Im II. Teil werden Versuche beschrieben, die entscheiden sollten, ob die die Rückzündungen hemmende Wirkung schwerer Dämpfe und Gase auf deren Vorhandensein im Gasraum oder auf den Elektroden beruht. Aus der Abhängigkeit der Rückzündwahrscheinlichkeit von der Temperatur bei sauberen Verhältnissen wird geschlossen, daß die Gasbeladung der Elektroden maßgebend ist. Auch die übrigen Beobachtungen lassen sich durch die Gasbeladung auf den Elektroden gut erklären. Über die Natur und die Entstehung der die Nachentladungen auslösenden Träger oder Lichtquanten lassen die experimentellen Ergebnisse jedoch keine sicheren Schlüsse zu. Fest steht nur, daß bei sauberen Bedingungen die Elektronenaffinität des Füllgases nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß also die negativen Ionen als Ursache der Nachentladungen ausscheiden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Hanle für viele Diskussionen und Ratschläge herzlich danken.

Jena, Physikalisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität.

(Eingegangen 19. Februar 1936)

Über die Verwendung von Leuchtquarzresonatoren als Vibrationselektrometer bei Messungen in der Wheatstoneschen Brücke, insbesondere zur Messung des Skineffektes an Drähten aus Eisen und Mu-Metall

Von F. Krüger

(Mit 6 Figuren)

Die bisher benutzten Vibrationsgalvanometer und Elektrometer sind nur bis zu relativ niedrigen Frequenzen, und zwar bis zu etwa einigen 1000 Hz verwendbar. Bei der Untersuchung frequenzabhängiger Eigenschaften, wie z. B. der Polarisationskapazität, des Skineffektes, ferner bei der Messung in allen frequenzabhängigen Brückenkombinationen wären aber Vibrationsinstrumente gerade auch für höhere Frequenzen von Bedeutung.

Äußerst scharfe und definierte Resonanz bis zu sehr hohen Frequenzen besitzen nun bekanntlich die Quarzresonatoren. In der Form der sogenannten Leuchtquarzresonatoren nach Giebe und Scheibe[1]), also Röhren mit Edelgas-, speziell Neonfüllung kann das Eintreten der Resonanz an dem Aufleuchten scharf erkannt werden. Die Frequenzen sind bis auf die 5. Dezimale bestimmt, also genauer als im allgemeinen die Ablesungen in der Brücke gemacht werden können.

In folgendem sind solche Leuchtquarzresonatoren als Resonanzelektrometer in der Wheatstoneschen Brücke benutzt und speziell zur Messung des Skineffektes versucht worden.

1. Leuchtquarzresonatoren

Die Leuchtquarzresonatoren waren von der Firma Radio-Aktienges. D. S. Loewe, Berlin, freundlichst zur Verfügung gestellt[2]). Es waren zwei gasgefüllte Röhren, in der ersten befand sich ein Quarz,

1) E. Giebe u. A. Scheibe, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 335. 1925; Elektrotechn. Ztschr. **47**. S. 380. 1926.

2) Für die liebenswürdige Überlassung der Resonatoren spreche ich der Firma Radio-Aktienges. D. S. Loewe, Berlin, hiermit meinen verbindlichsten Dank aus.

der mit der Frequenz 35000 Hz ($\lambda = 8000$ m) schwang. Die zweite Röhre enthielt 11 Quarze, die mit den Frequenzen bzw. Wellenlängen schwangen:

49,500 kHz,	$\lambda = 6048{,}0$ m	600,080 kHz,	$\lambda = 499{,}70$ m
99,960 „ ,	$\lambda = 2999{,}2$ m	699,900 „ ,	$\lambda = 428{,}35$ m
199,760 „ ,	$\lambda = 1500{,}8$ m	799,900 „ ,	$\lambda = 374{,}80$ m
299,890 „ ,	$\lambda = 999{,}70$ m	900,480 „ ,	$\lambda = 332{,}80$ m
400,000 „ ,	$\lambda = 749{,}50$ m	1000,170 „ ,	$\lambda = 299{,}75$ m
499,920 „ ,	$\lambda = 599{,}70$ m		

Beide Röhren waren in einen schwarz gestrichenen Blechkasten gesetzt (vgl. Fig. 1). Das Aufleuchten setzt ganz scharf ein, aller-

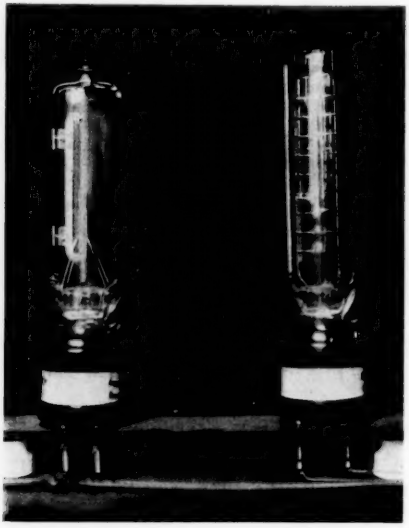


Fig. 1. Leuchtquarzresonatoren

dings erst bei einer Spannung von etwa 30 Volt, bei Herabgehen mit der Spannung erlischt das Leuchten erst bei etwa 7 Volt. Zur genaueren Einstellung auf Null in der Brücke muß daher das Minimum, wie ja auch sonst üblich, von beiden Seiten eingestellt werden. Die Einstellungsgenauigkeit ließ sich noch erhöhen durch Parallelschaltung eines Wulffschen Zweifadenelektrometers von Leybold, das leichter anspricht.

2. Der Generator

Die Schwingungen wurden mittels eines zweistufigen Röhrengenerators erzeugt, dessen Schaltung in Fig. 2 wiedergegeben ist. Als erste Röhre diente zur Erreichung einer besseren Konstanz eine Raumladegitterröhre, als Anodenspannung eine Akkumulatorenbatterie. Die Heizakkumulatoren besaßen eine sehr große Kapazität.

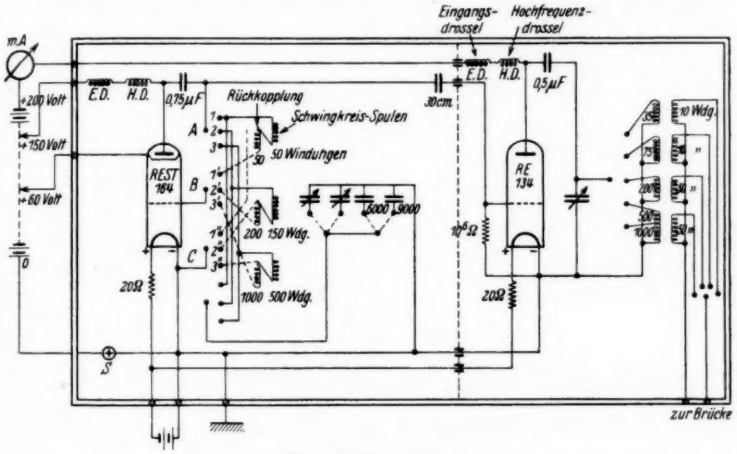


Fig. 2. Generator

Nach Grobeinstellung der Frequenz wurde mit einem Feinkondensator genau auf die Resonanzstelle des betreffenden Quarzresonators eingestellt. Die Schalter *A*, *B*, *C* der Fig. 2 befanden sich auf einer Achse und wurden gleichzeitig umgeschaltet, so daß sich jeweils *A* an 1, *B* an 1′, *C* an 1″ usw. anlegte. Der ganze Generator war durch einen Blechkasten abgeschirmt.

3. Der Verstärker

Die Verstärkung erfolgte mit einem Dreiröhrenverstärker mit vier Resonanzkreisen, wodurch bereits eine starke Selektivität erzielt wurde.

4. Meßmethode

Es wurde die Anordnung der sogenannten Resonanzbrückenmethode verwendet, für welche die Nullbedingung $C L \omega^2 = 1$ lautet, wenn C die Kapazität, L die Selbstinduktion desselben Brückenzweiges und ω die Kreisfrequenz bedeutet. Die Widerstandsbedingung der vier Zweige $R_1 \cdot R_2 = R_3 \cdot R_4$ muß natürlich ebenfalls erfüllt sein.

Als spezielle Brückenanordnung diente die von Giebe, die in Fig. 3 wiedergegeben ist; die vier Eckpunkte der Brücke liegen

möglichst nahe beieinander, die Zuführungsleitungen sind überall bifilar [1]). Die Stromzuführung in C und D erfolgt senkrecht von unten, der Pol D ist geerdet. Die Zuleitungen A und B zum Verstärker gehen senkrecht nach oben. Alle Zweige der Brücke sowie der Draht, dessen Skineffekt gemessen werden sollte, waren durch Blechkästen elektrostatisch abgeschirmt, die mit dem Strompol D verbunden und geerdet waren. Durch diese Anordnung werden vor

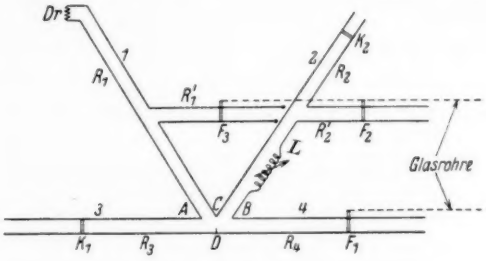


Fig. 3

allem auch die Störungen durch die Erdkapazität [2]) sehr klein gemacht. Im Zweig 1 befindet sich der zu messende Draht Dr, der zur Eichung der Brücke durch einen kapazitäts- und selbstinduktionsfreien Widerstand ersetzt werden kann. Dieser Widerstand bestand aus einem einige Zentimeter langen Glasröhrchen, dessen Innenseite durch Verdampfung mit einer dünnen Platinschicht überzogen war. Der Zweig 2 bestand aus einem gradlinig, bifilar ausgespannten Manganindraht, dessen Länge durch die Klammer K_2 beliebig verstellt werden konnte. Zur Kompensation der Selbstinduktion von Dr war hier noch eine variable Selbstinduktion L eingeschaltet, deren abgeschirmte Zuleitung mit den Blechkästen verbunden und geerdet war. Mit dem Läufer F_2 im Hilfszweig R_2 ist eine Feinregulierung des Widerstandes im Zweig 2 möglich. Damit durch Verschieben des Läufers F_2 keine Änderung der Selbstinduktion in der Brücke eintritt, ist im Zweig 1 ein Kompensationszweig aus Kupferdraht derselben Dicke eingebaut, dessen Läufer F_3 mit F_2 festgekoppelt ist und daher auf gleichen Abstand gehalten wird. So kann der Läufer F_2 verschoben und damit der Widerstand im Zweig 2 in gewissen Grenzen geändert werden, ohne daß die Selbstinduktion bzw. Kapazität der Brücke geändert wird.

---

1) E. Giebe u. A. Scheibe, Ann. d. Phys. **24**. S. 941. 1907.
2) E. Giebe, Zeitschr. f. Instrumentenkde. **31**. S. 6. 1913.

5. Gang einer Messung

Vor Beginn der Messungen wurden die Einstellungen der Drehkondensatoren des Verstärkers für die verschiedenen Frequenzen genau ermittelt, bei denen die Quarzresonatoren angeregt und zum Leuchten gebracht wurden. Nachdem so auf eine bestimmte Frequenz eingestellt war, wurden die Kondensatoren des Generators auf Resonanz eingestellt, die sich durch einen plötzlichen Ausschlag im Milliampermeter und durch Aufleuchten des betreffenden Leuchtquarzresonators bemerkbar machten; mit dem Feinkondensator wurde genau nachreguliert. Zur Eichung der Brücke wurde dann im Zweig 1 der erwähnte kapazitäts- und selbstinduktionsfreie Widerstand eingeschaltet. Dann wurden abwechselnd die Selbstinduktion L und der Widerstand R_2 im Zweig 2 auf die des Zweiges 1 abgestimmt, zunächst durch Änderung von L und Verschieben der Klemme K_2. Dann wurde L so abgestimmt, daß die Resonanzbedingung $C \cdot L \cdot \omega^2 = 1$ erfüllt war. Der kleine Widerstandsunterschied wurde durch Verschieben des Läufers F_2 ausgeglichen. Diese Einstellung wurde auf einem Stabe gekennzeichnet. Dann wurde der Widerstand im Zweig 1 durch einen anderen, um 2—3 Ohm größeren Widerstand ersetzt. Die so bedingte Widerstandsänderung wurde durch Verschieben von F_2 ausgeglichen. So ergab sich eine 2. Stelle auf dem Stabe. Damit war der Draht in R_2 in Ohm geeicht. Jetzt wurde der zu messende Draht im Zweig 3 eingeschaltet, durch Veränderung der Selbstinduktion L und des Läufers F_2 auf das Minimum in der Brücke eingestellt. Dann konnte man den Widerstand des Drahtes bei der betreffenden Frequenz gleich in Ohm ablesen.

6. Messungsergebnisse des Skineffektes

a) Bei Eisen

Die Apparatur sollte hier an der Messung des Skineffektes erprobt werden. Der Eisendraht, dessen Skineffekt bestimmt wurde, hatte eine Länge von 650 cm, einen Durchmesser von 1 mm und einen spezifischen Widerstand von $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Ohm. Die Aufnahme von mehreren Meßreihen für denselben Draht ergab eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte. In der Tab. 1 sind die Werte für den Eisendraht wiedergegeben. In der ersten Kolonne stehen die verschiedenen Frequenzen, für die in der zweiten Kolonne die gemessenen Widerstände R'_g des Drahtes in Ohm angegeben sind. Die Frequenzen der Leuchtquarzresonatoren sind auf die 3. Dezimale abgerundet.

Tabelle 1

n	R_g'	R_b'	n	R_g'	R_b'
0	1,10	—	500 000	12,52	12,53
35 000	3,53	3,52	600 000	13,57	13,68
50 000	4,21	4,15	700 000	14,60	14,77
100 000	5,74	5,75	800 000	15,55	15,76
200 000	8,14	7,99	900 000	16,45	16,69
300 000	9,94	9,74	1 000 000	17,25	17,61
400 000	11,31	11,22			

Die dritten Zahlenreihen der Tabelle geben die berechneten Widerstände R'_b bei den verschiedenen Frequenzen wieder. Diese Werte sind auf folgende Weise ermittelt worden. Aus der Gleichung

$$R_b' = R \cdot \left(\pi r \sqrt{\mu \sigma n} + \frac{1}{4} \right) = C \sqrt{n} + \frac{R}{4}$$

wird C bei den verschiedenen Frequenzen bestimmt. Aus dem Mittel der C-Werte ist dann R'_b nach der Skineffektformel berechnet

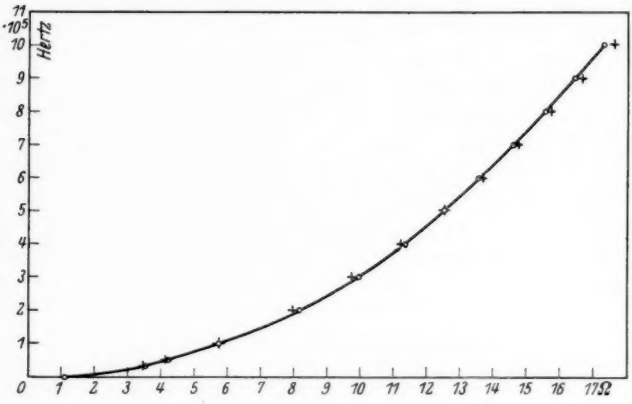


Fig. 4. Skineffekt an Eisendraht

worden. In der Fig. 4 ist die Meßreihe graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die Widerstände in Ohm und auf der Ordinate die Frequenzen in Hertz aufgetragen. Die Punkte, die durch ein + gekennzeichnet sind, geben die berechneten Werte an. Die Abweichung von den berechneten Punkten + liegt innerhalb der Fehlergrenze.

b) Mu-Metall

Der Draht aus sog. Mu-Metall (Nickel–Eisen-Legierung mit einigen Prozent Kupfer), dessen Hautwirkung dann bestimmt wurde,

Tabelle 2

n	R_v'	R_b'	n	R_v'	R_b'
0	1,12	—	600 000	4,87	4,88
100 000	2,10	2,15	700 000	5,29	5,26
200 000	2,90	2,93	800 000	5,68	5,60
300 000	3,50	3,53	900 000	6,03	5,92
400 000	3,99	4,04	1 000 000	6,35	6,23
500 000	4,44	4,49			

hatte eine Länge von 185 cm, 1 mm Durchmesser und den spezifischen Widerstand $4{,}75 \cdot 10^{-5}$ Ohm. Die Tab. 2 gibt die Versuchsdaten wieder. Für die Frequenzen der ersten Kolumne stehen in der zweiten die gemessenen und in der dritten die berechneten Widerstände, die auf dieselbe Art wie bei dem Eisendraht ermittelt worden sind. In der Fig. 5 ist die Widerstandsänderung graphisch dargestellt, und zwar wieder die Widerstände in Abhängigkeit von der Frequenz. Die berechneten Punkte + stimmen sehr gut mit der Meßkurve überein. Die Kurven für die Drähte aus Eisen und Mu-Metall haben einen ähnlichen Verlauf.

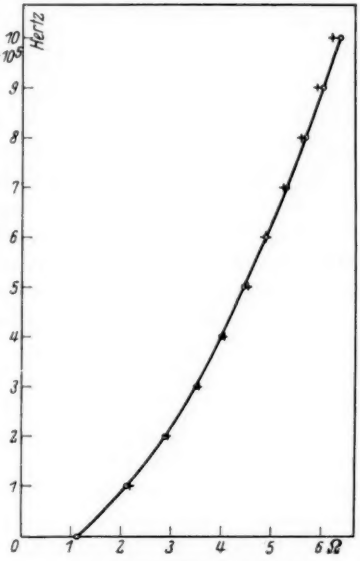


Fig. 5. Skineffekt an Draht aus Mu-Metall

7. Diskussion und Vergleich mit der Theorie

Der Skineffekt von Drähten mit kreisförmigem Querschnitt ist schon von Maxwell[1]), Lord Rayleigh[2]) und Stefan[3]) theoretisch behandelt. Rayleigh und Stefan haben eine Gleichung für den durch die Stromverdrängung an die Oberfläche des Drahtes

1) Cl. Maxwell, Elektr. u. Magnet. II. Bd. S. 393; deutsch von Weinstein. Berlin 1883.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **21**. S. 381. 1886.

3) J. Stefan, Wied. Ann. **41**. S. 400. 1890.

erhöhten sogen. „wirksamen Widerstand“ w' in Abhängigkeit von der Frequenz n abgeleitet.

Setzt man $x = \pi \cdot r \cdot \sqrt{8 \mu \sigma n}$, worin r den Radius, μ die Permeabilität, σ die spezifische Leitfähigkeit des Drahtes und n die Frequenz bedeuten, so gilt für $x > 4$ nach Stefan die Näherungsformel:

$$R' = R\left(\pi \cdot r \sqrt{\mu \sigma n} + \frac{1}{4}\right),$$

was für hohe Frequenzen übergeht in die Gleichung:

$$R' = R \cdot \pi \cdot r \sqrt{\mu \sigma n}.$$

Führt man für den Gleichstromwiderstand R noch seinen Wert $\frac{l}{\pi r^2 \sigma}$ ein, so erhält man:

$$R' = \frac{l \sqrt{\mu n}}{r \cdot \sqrt{\sigma}}.$$

Diese Formeln geben, wie oben gezeigt, die Beobachtungsergebnisse recht gut wieder. Das ist natürlich nur möglich, wenn in dem benutzten Frequenzbereiche die Permeabilität μ konstant ist. Es berechnete sich oben aus der Formel für Eisen $\mu = 133$ und für das Mu-Metall $\mu = 54$. Diese kleinen Werte sind erstaunlich, da doch die Anfangspermeabilität bei Gleichstrom für Eisen etwa 700 und für Mu-Metall sogar ungefähr 12000 beträgt. Nun ist jedoch bekannt, daß die Permeabilität für Wechselstrom mit zunehmender Frequenz abnimmt und bei hinreichend hoher Frequenz einen niedrigen konstanten Wert annimmt. So hat nach M. Wien[1]) das μ für Eisen bei 520 Hz schon um 40 % abgenommen. Wie ferner L. Schames[2]) zeigte, geht dieser starke Abfall bei einer Frequenz von 10000 Hz in eine lineare Abnahme über, bis schließlich bei noch höheren Frequenzen μ einen konstanten Wert annimmt[3]).

Für den Bereich von 35000—1000000 Schwingungen pro Sekunde, in dem die oben erwähnten Messungen ausgeführt worden sind, ist μ schon frequenzunabhängig und besitzt die oben für Eisen bzw. Mu-Metall angegebenen kleinen Werte. Daher kommt es, daß die obige Näherungsgleichung für den Skineffekt bei Annahme eines konstanten μ mit den Beobachtungen übereinstimmt.

1) M. Wien, Wied. Ann. **66**. S. 859. 1898.

2) L. Schames, Ann. d. Phys. **27**. S. 64. 1908.

3) L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. **V**. S. 261. 1928; vgl. ferner K. Kreielsheimer, Ann. d. Phys. [5] **17**. S. 293. 1933; M. J. O. Strutt, Ztschr. f. Phys. **68**. S. 632. 1931; O. v. Auwers, Die Naturwissenschaften **20**. S. 257. 1932.

Um die Messungsergebnisse von Eisen und Mu-Metall besser miteinander vergleichen zu können, sei hier noch das Verhältnis des wirksamen Wechselstromwiderstandes der Drähte zu ihrem Gleichstromwiderstand berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

n	$\frac{R'}{R}$ (Eisen)	$\frac{R'}{R}$ (Mu-Metall)	Fe	Mu-Metall
0	1	1	—	—
35000	3,21	—	—	—
50000	3,83	—	—	—
100000	5,22	1,88	29	19
200000	7,40	2,59	15	15
300000	9,04	3,13	11	12
400000	10,28	3,56	8	9
500000	11,38	3,96	8	8
600000	12,34	4,35	6	9
700000	13,27	4,72	6	8
800000	14,14	5,07	6	7
900000	14,95	5,38	6	7
1000000	15,68	5,67	5	6

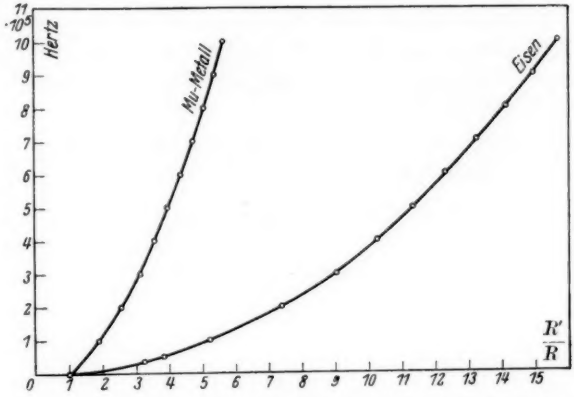


Fig. 6. Widerstandsverhältnis bei Drähten an Eisen und an Mu-Metall in Abhängigkeit von der Frequenz

In Fig. 6 ist das Verhältnis R'/R in Abhängigkeit von der Schwingungszahl graphisch dargestellt. Man sieht, daß das Verhältnis R'/R sich bei Eisen mit der Frequenz viel stärker verändert als bei dem Mu-Metall; so ist bei 10^6 Hz der Wechselstromwiderstand des Eisendrahtes 15,68 mal so groß wie sein Gleichstromwiderstand, während dies Verhältnis bei dem Mu-Metall nur

den Wert 5,67 besitzt. In Tab. 3 ist diese Änderung des Verhältnisses R'/R für die verschiedenen Schwingungszahlen in Prozenten der Gesamtzunahme in den letzten beiden Kolonnen wiedergegeben. Wie man sieht, hat bei 10^5 Hz das Verhältnis R'/R bei Eisen schon um 29%, bei dem Mu-Metall dagegen um 19% der Gesamtänderung zugenommen. Mit Zunehmen der Schwingungszahl wird diese prozentische Zunahme kleiner und schließlich fast konstant.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Leuchtquarzresonatoren als scharf abgestimmte Resonanzinstrumente (Vibrationselektrometer) für hohe Frequenzen (zwischen 35000 bis 10^6 Hz) in der Wheatstoneschen Brücke für die Messung frequenzabhängiger Größen sehr geeignet sind. Als Beispiel wurde hier der Skineffekt an Drähten aus Eisen und sog. Mu-Metall in dem genannten Frequenzbereich gemessen. Die Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung mit der Stefanschen Näherungsformel für den Skineffekt an Drähten, nach welcher der „wirksame Widerstand" für hinreichend hohe Frequenzen der Wurzel aus der Schwingungszahl proportional ist. Die Permeabilität sowohl des Eisens wie des Mu-Metalls ergab sich in diesem Frequenzbereiche als recht klein und praktisch konstant, in Übereinstimmung mit früheren Bestimmungen der Permeabilität des Eisens bei hohen Wechselzahlen.

Für die Ausführung der Versuche spreche ich Herrn stud. Alfred Kopisch meinen besten Dank aus.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. Februar 1936)

Dispersion und Absorption zäher Flüssigkeiten bei Hochfrequenz[1]

Von Wilhelm Dahms

(Mit 13 Figuren)

A. Problemstellung

Bei Messungen des Zeiteffektes von Elektrolyten in Rohrzuckerlösungen stellte Dobenecker[2]) eine starke Zunahme der Leitfähigkeit infolge des Dipolverlustes fest. Jedoch wurde dieser Verlust hauptsächlich nur bei einer einzigen konzentrierten Zuckerlösung und nur für wenige Wellenlängen bis zu 10 m herab gemessen, da der Hochfrequenzeffekt des Lösungsmittels lediglich für Korrekturzwecke gebraucht wurde. Eine systematische Untersuchung derartiger Lösungsmittel fehlt bis jetzt. Eine merkliche Abnahme der Dielektrizitätskonstante (DK.) schien auch bei den kürzeren Wellenlängen kaum zu bestehen, trotz gleichzeitiger starker Verluste[3]).

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst einige polare Flüssigkeiten und dann als Flüssigkeiten mit starker innerer Reibung Rohr- und Fruchtzuckerlösungen gemessen.

B. Formeln

Nach Debye gelten für polare Molekeln folgende Gleichungen für die DK. ε und für den Verlust ΔK, worin n den Brechungsexponent, ε_0 die statische DK., τ die Relaxationszeit und ω die Kreisfrequenz bedeuten:

$$\varepsilon = n^2 + \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}$$

$$\Delta K = \frac{1}{3{,}6 \cdot \pi \cdot 10^{12}} \cdot \frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2} \cdot \frac{\omega^2 \tau (\varepsilon_0 - n^2)}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{n^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}.$$

Diese Gleichungen erhalten eine einfache Form, wenn man die Wellenlänge λ_s[4]), bei der die DK. auf ihren Mittelwert $\frac{\varepsilon_0 + n^2}{2}$ ab-

1) Gekürzte Jenaer Dissertation. Vgl. auch Phys. Ztschr. **37**. S. 158. 1936.
2) O. Dobenecker, Ann. d. Phys. [5] **17**. S. 699. 1933.
3) P. Wenk, Ann. d. Phys. [5] **17**. S. 679. 1933.
4) Die von J. Malsch (Ann. d. Phys. [5] **12**. S. 865. 1932) eingeführte Konstante y.

gesunken ist (Sprungwellenlänge) und den „Sprung“ $S = \varepsilon_0 - n^2$ einführt. Es ist dann

$$\text{(A)} \qquad \begin{cases} \Delta\varepsilon = \varepsilon - n^2 = \dfrac{S \cdot \lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_s^2} \\ \Delta K = \dfrac{S \cdot \lambda_s}{60\,(\lambda^2 + \lambda_s^2)} \quad (\lambda \text{ in cm}). \end{cases}$$

Durch Vereinigung dieser beiden Gleichungen bekommt man auch die Beziehungen

$$\text{(B)} \qquad \Delta K = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \lambda_s}{60\,\lambda^2} \qquad \varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{S \cdot \lambda_s^2}{\lambda^2 + \lambda_s^2}.$$

Wir sehen aus den Gl. (A), daß der Verlauf der ganzen Erscheinungen der Änderung der DK. sowohl als auch der Leitfähigkeit durch den Sprung $S = \varepsilon_0 - n^2$ und λ_s wiedergegeben wird. ε_0 und n^2 lassen sich leicht messen, λ_s, die Sprungwellenlänge, jedoch meistens nicht so leicht, weil man bei sehr kurzen Wellenlängen nicht genaue Messungen ausführen kann. Hingegen erlauben die obigen Gleichungen entweder aus der beobachteten Änderung der DK. oder aus der Zunahme der Leitfähigkeit ΔK für eine Wellenläng die Sprungwellenlänge und damit den ganzen Verlauf voraus zu berechnen, soweit die Theorie von Debye gültig ist. Die DK.-Änderung bei längeren Wellen ist in der Regel klein und schwer zu messen, hingegen läßt sich die Änderung der Leitfähigkeit leichter bestimmen und ist auch in vielen Fällen schon bei ziemlich langen Wellen merklich. Im folgenden soll an verschiedenen Flüssigkeiten für ein größeres Gebiet von Wellenlängen die Änderung der Leitfähigkeit und soweit als möglich auch die Änderung der DK. gemessen und das Ergebnis mit den obigen theoretischen Formeln verglichen werden.

C. Meßmethode und Versuchsanordnung

Zur Messung der DK. und der Leitfähigkeit polarer Flüssigkeiten im Ultrakurzwellengebiet wurde die von M. Wien und seinen Schülern [1]) entwickelte Barrettermethode benutzt, die den großen Vorzug hat, daß man mit ihr Leitfähigkeit und DK. gleichzeitig bestimmt. Im folgenden wurde wesentlich die Versuchsanordnung von P. Wenk [2]) verwandt.

Das Prinzip dieser Methode ist, daß die zu untersuchende Flüssigkeit in der Meßanordnung durch eine andere bekannte Flüssigkeit ersetzt wird. Wenn die „Resonanzkurven“ bei beiden Flüssigkeiten

1) M. Wien, Phys. Ztschr. **17**. S. 793. 1930; Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 429. 1931; O. Neese, Ann. d. Phys. [5] **8**. S. 929. 1931; P. Wenk, Ann. d. Phys. [5] **17**. S. 679. 1933.

2) P. Wenk, a. a. O.

sich decken, so stimmen die DK. und die Leitfähigkeit beider Flüssigkeiten überein. Es muß also die bekannte Flüssigkeit bezüglich Leitfähigkeit und DK. verändert werden, bis durch Näherung die Übereinstimmung der Resonanzkurven erreicht wird. Da es meist nicht möglich ist, dies bei einer Flüssigkeit auszuführen, so wurden in einem Doppelkondensator (Haupt- und Nebenkondensator vgl. Fig. 1) zwei bekannte Flüssigkeiten parallel geschaltet; in dem Hauptkondensator wurde die DK., in dem Nebenkondensator die Leitfähigkeit für sich geändert, bis das Ziel erreicht war.

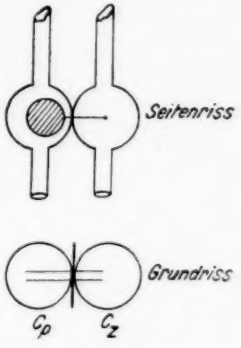


Fig. 1

Für die folgenden Versuche mußte, da die DK. zwischen 80 und 18 variierten, die passenden DK. durch die Mischung von Aceton und Wasser oder Aceton und Tetrachlorkohlenstoff erzielt werden, in den Nebenkondensator wurde stets eine verdünnte Lösung von Kochsalz zur Abänderung der Leitfähigkeit gebraucht. Die Kapazität dieses Nebenkondensators blieb sich merklich gleich, da bei schwachen 1 : 1 wertigen Elektrolyten nur eine sehr geringe Änderung der DK. mit der Konzentration vorhanden ist.

Die Versuchsanordnung setzt sich aus dem Sender I, dem Empfänger II und dem Barretter III zusammen (vgl. Fig. 2).

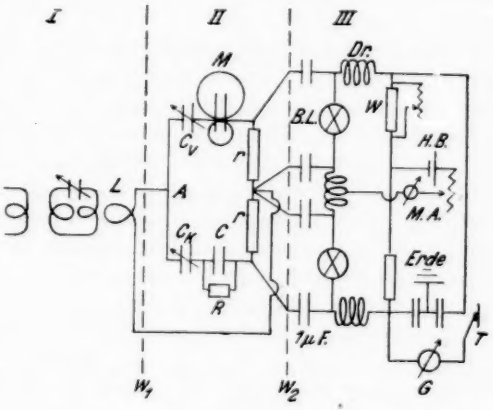


Fig. 2

I. Sender. Der Bau eines Ultrakurzwellensenders macht auch heute noch Schwierigkeiten, wenn man nicht nur eine gewisse Leistung, sondern auch Konstanz von Amplitude und Frequenz verlangt. Folgende Sender haben sich bei meinen Versuchen bewährt.

1. Zwei RE 134-Röhren wurden in der Gegentaktschaltung nach Holborn[1]) verwandt. Der Sender wurde mittels eines Turmalins gesteuert, der mir von Dr. H. Straubel liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt war. Bei Benutzung von keramisch hochwertigen Isolierstoffen war dieser Sender noch bis kurz unter $\lambda = 3$ m einwandfrei zu gebrauchen.

2. Zur Erzeugung noch kürzerer Wellen wurden die Telefunkenröhren RS 245 in der Gegentaktschaltung mit Selbsterregung verwandt. Die besonders für Kurzwellen geeigneten Herausführungen von Gitter und Anode auf dem Kopf der Röhre ermöglichen einen Aufbau ohne jegliche Verwendung von Isolierstoffen im Schwingungskreis. Dieser Sender schwingt zwar bis zu einer Welle von 1,30 m. Hierbei war er für die nachfolgenden Messungen nicht mehr gut zu gebrauchen, da wegen der Inkonstanz von Frequenz und Amplitude die Fehler zu groß wurden. Wellen zwischen 2 m und 1,30 m dienten daher nur zu orientierenden Versuchen. Von 2 m ab arbeitete der Sender jedoch durchaus zufriedenstellend.

3. Für einige Messungen ebenfalls bis zu $\lambda = 2$ m diente ein turmalingesteuerter Sender mit einer RS 245-Röhre in der Dreipunktschaltung, der sich durch schnelle Einstellung und große Konstanz auszeichnete. Der Aufbau ließ sich so ausführen, daß zur Halterung keine weiteren Isolierstoffe benötigt wurden, da die Schaltelemente allein genügten.

Bevor der Sender für Messungen verwendet wurde, wurde seine Konstanz mit Hilfe eines Schwingungskreises, der an die eine Seite des Barretters angekoppelt war, beobachtet. Durch Abänderung der Schaltelemente im Gitter- und Anodenkreis und geeignete Wahl des Widerstandes im Gitterkreis und der Betriebsspannung wurde der jeweils beste Schwingungszustand des Senders festgestellt. So ließ sich eine große Konstanz der Sender erzielen. Z. B. war der Ausschlag des Galvanometers am Barretter im Maximum der Resonanzkurven in einem Fall über 9 Std. so konstant, daß diese Zeit hindurch Leitfähigkeit und DK. mit wenigstens 1 % Sicherheit gemessen werden konnten. Die Senderöhren wurden mittels einer großen Akkumulatorenbatterie geheizt. Als Anodenstromquelle dienten anfänglich ebenfalls Akkumulatoren. Wegen ihrer geringen Kapazität war es nicht möglich, viele Messungen hintereinander auszuführen. Sie wurden durch ein Wechselstromgleichrichtergerät mit Glimmlichtstabilisatoren ersetzt, das zur vollen Zufriedenheit arbeitete. Der Sender blieb zur Konstanthaltung von Frequenz und Amplitude

1) F. Holborn, Ztschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

während der ganzen Meßreihe dauernd in Betrieb. Zum Einlauf wurden bis zu 2 Std. benötigt.

II und III. Die Meßanordnung und der Barretter waren im Prinzip die gleichen, wie sie früher von Wenk[1]) benutzt wurden. Lediglich im Barretter wurden an Stelle der sonst als Lämpchen verwendeten Heizfäden der RE 054-Röhren solche nach Angabe von J. Schiele[2]) eingesetzt. Die hierbei benötigten Wollastondrähte wurden jedoch nicht angelötet, sondern auf kleine Nickelbleche geschweißt. So ließen sich die Lämpchen beim Auspumpen an der Quecksilberdiffusionspumpe gleichzeitig ausheizen. Hierdurch wurde erreicht, daß der Barretter nach Einsetzen neuer Lämpchen gleich zur Messung benutzt werden konnte, ohne — wie früher — anfänglich Schwankungen zu zeigen. Diese Schwankungen hatten ihren Grund in dem allmählichen Abdampfen der Salpetersäure, die sich vom Abätzen auf dem Draht befindet. Es wurden Lämpchen von ungefähr 30 — 80 Ohm Widerstand angewandt. Die Ankoppelungswiderstände r (vgl. Fig. 2) wurden stets möglich gering gemacht, z. T. bestanden sie nur aus einem 5 mm dicken Messingdraht, der merklich durch seine Selbstinduktion koppelte.

Meßverfahren

Die Reihenfolge der Versuche war bei dem Meßverfahren folgende: Zunächst wurde eine Voreinstellung gemacht, um eine passende Lage des Resonanzmaximums zu erhalten und um die eigentliche Messung abzukürzen. Bei dieser wurde mit einer Widerstandsmessung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit der Kohlrauschbrücke begonnen, darauf die Resonanzkurve der zu untersuchenden Flüssigkeit aufgenommen, dann die Ersatzflüssigkeiten eingefüllt und die Resonanzkurve abgeglichen, die zu untersuchende Flüssigkeit nochmals eingefüllt und wiederum die Resonanzkurve aufgenommen. Dies Umfüllen wurde so lange wiederholt, bis die Resonanzkurven sich deckten. Schließlich wurde der Widerstand mit der Kohlrauschbrücke gemessen. Aus der Differenz der beiden Widerstandsmessungen ergab sich der Verlust.

Die endgültige Messung mußte von einem 5 m von der Meßanordnung entfernten Fernrohr aus geschehen. Diese Entfernung erwies sich als notwendig, um keinen Einfluß des Beobachters auf die Meßanordnung auszuüben. Die Messungen wurden in der Regel nachts ausgeführt, um sonstige Störungen zu vermeiden.

1) P. Wenk, a. a. O.
2) J. Schiele, Phys. Ztschr. 35. S. 632. 1935.

In den meisten Fällen wurde eine völlige Deckung der Resonanzkurven erreicht, nur bei wenigen wurde interpoliert[1]). Die Empfindlichkeit der Messung war so groß, daß die Meßgenauigkeit für die DK. etwa $1\,^0/_{00}$ betrug, die für die Leitfähigkeit etwa 2 bis $3\,^0/_{00}$. Nur bei sehr geringer Leitfähigkeit war die Empfindlichkeit geringer, blieb aber immer innerhalb von $1\,^0/_0$. Der Barretter läßt sich prinzipiell noch empfindlicher machen. Dies hat jedoch keinen Zweck, da die Anforderungen an die Konstanz des Senders dann zu hoch werden und sich nicht mehr erfüllen lassen.

Wie oben erwähnt wurde die passende DK. durch Mischung von Wasser und Aceton erzielt. Aus dem spezifischen Gewicht dieser Messungen und nach Messungen von Graffunder[2]) wurde die DK. entnommen.

Bei den Zuckerlösungen dauerte eine solche Messung ungefähr $2\,^1/_2$ Std. Über diese Zeit mußte also der Sender und die Temperatur konstant bleiben. Wie oben erwähnt, war eine Konstanz des Senders sogar über 9 Std. vorhanden, bei Wiederholung einer Messung an Nitrobenzol wurde sogar 24 Std. später dieselbe Resonanzkurve der Höhe und Lage nach gefunden, nachdem der Sender wieder eingelaufen war. Die Gesamtapparatur entsprach daher den gestellten Anforderungen. Nitrobenzol ließ sich wesentlich schneller messen als die Zuckerlösungen, etwa in 45 Min.

Um die Messungen direkt hintereinander ausführen zu können, wurde bei ein und derselben Wellenlänge eine Anzahl von Substanzen verschiedener Konzentration untersucht, wobei der Sender dauernd weiterlaufen konnte. Dadurch fiel das jedesmalige Einlaufen des Senders fort. Es wurde Zeit gespart. Außerdem konnte die angesetzte Zuckerlösung besser ausgenutzt werden. So konnten bis zu 5 Meßpunkte an einem Tage aufgenommen werden.

D. Ergebnisse

I. Messungen an Nitrobenzol

Nitrobenzol wird oft als Vergleichsflüssigkeit zu DK.-Messungen benutzt. Die bisher von verschiedenen Autoren angegebenen Meßergebnisse weichen stark voneinander ab[3]).

Die von mir angewandten Wellenlängen waren 8,0; 7,0; 6,6; 6,0; 4,15; 3,14; 2,0 m. Das Nitrobenzol wurde von Schering-Kahlbaum (e. benzole cryst.) geliefert.

---

1) M. Wien, a. a. O.

2) W. Graffunder, Ztschr. f. Phys. 72. S. 144. 1931.

3) Vgl. z. B. H. G. Kionka, Jena, Dissertation 1935; H. Keßler, Ztschr. f. Hfr. u. Ak. 45. S. 391. 1935.

In Fig. 3 ist zunächst ΔK in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ aufgetragen. Bis zu λ gleich 3 m herab ist ΔK annähernd proportional $1/\lambda^2$. Von da ab wächst es langsamer. Wir sind hier also an der Grenze des Sprunggebietes. Die Messung der DK. ergab ebenfalls bis zu etwa $\lambda = 3$ m keine merkliche Abweichung von $\varepsilon = 36{,}4$, während für $\lambda = 2$ m ε zu 32 gefunden wurde, also eine merkliche Abnahme.

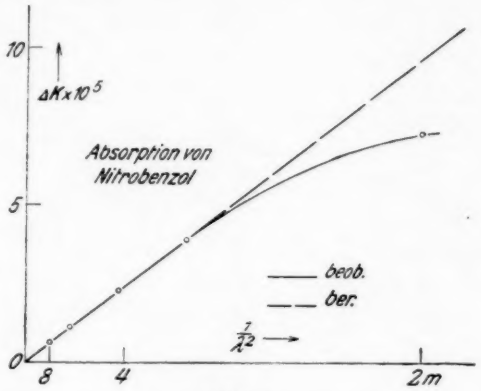


Fig. 3

Nach obigen Formeln berechnet sich für $\lambda = 3{,}14$ cm und der beobachteten Leitfähigkeit $\Delta K = 3{,}9 \times 10^{-5}$ die Sprungwellenlänge zu

$$\lambda_s = \frac{\Delta K \cdot 60 \cdot \lambda^2}{\varepsilon_0 - n^2} = 6{,}8 \text{ cm}.$$

Aus meinen Messungen ergibt sich also, daß Nitrobenzol sicher bis zu etwa 5 m herab als Vergleichsflüssigkeit für DK.-Messungen benutzt werden kann, wenn seine Dipolleitfähigkeit nicht stört. Irgendein Absorptionsmaximum in diesem Gebiet zeigte sich nicht. Für $\lambda = 2$ m ergibt die Formel

$$\Delta K = \frac{(\varepsilon_0 \cdot n^2)\,\lambda_s}{60 \cdot (\lambda_s^2 + \lambda^2)} = 9{,}64 \cdot 10^{-5},$$

während $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ beobachtet wurde.

Zur Erhöhung der inneren Reibung wurde Nitrobenzol mit Benzylbenzoat, einer Flüssigkeit mit einer inneren Reibung von 0,1 Poise gemischt. Benzylbenzoat besitzt eine kleine DK. von 4,85 und zeigt nur geringe Absorption. Durch Mischen wird einerseits die Zahl der polaren Molekeln des Nitrobenzols und damit ΔK herabgesetzt, andrerseits wird die Absorption durch Vergrößern der inneren Reibung größer. Bei geringem Zusatz überwiegt die

Zunahme durch die innere Reibung. Bei weiterem Zusetzen wird jedoch ein Absinken der Absorption eintreten, da sie sich dem Wert des Benzylbenzoats annähern muß. Fig. 4 zeigt die Übereinstimmung der Messungen mit diesen Voraussagen.

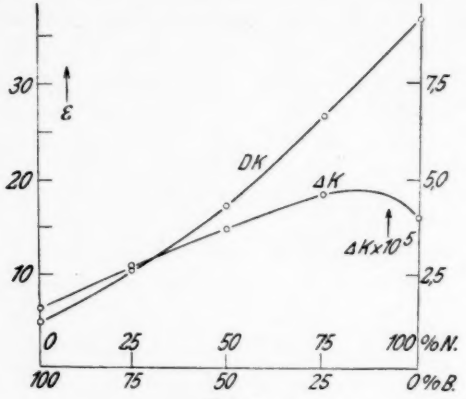


Fig. 4

II. Messungen an Lävulose und Rohrzucker

Die Zuckerlösungen wurden durch vorsichtiges Erhitzen bei Temperaturen bis zu 60° im luftverdünnten Raum, der mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erhalten wurde, hergestellt. Es wurden nur frische Lösungen benutzt, um jegliche Gärungsprozesse auszuschalten. Das spezifische Gewicht wurde mit dem Ostwaldschen Pyknometer gemessen. Hieraus ließ sich dann die Konzentration entnehmen. Bei jeder Wellenlänge wurden mit den Kontrollmessungen ungefähr 25 Werte gemessen.

Lävulose

Bei Messungen an Lävulose, die in der Qualität pur cryst. von Merk bezogen wurde, konnten erhebliche Abweichungen der DK. von ihrem statischen Wert gefunden werden. Die Meßergebnisse gibt Tab. 1. Den Verlauf der DK. in Abhängigkeit von der Konzentration für die einzelnen Wellenlängen zeigt Fig. 5. Wir sehen eine Abnahme der DK. gegenüber ihrem statischen Wert mit $c = 1{,}27$ beginnend, die für kürzere Wellen recht erheblich wird. Meßergebnisse bei $\lambda = 147$ cm sind ihrer Ungenauigkeit wegen nur durch Kreise angedeutet. Der Dispersionsbeginn verschiebt sich mit Zunahme der Konzentration zu längeren Wellen hin, wie es auch zu erwarten ist. Die Konzentrationen, bei denen eine Abweichung der

DK. von 1% von ihrem statischen Wert gemessen wurde, sind in der folgenden Tabelle für die einzelnen Wellenlängen angegeben.

λ	830	415	207 cm
σ	1,318	1,305	1,293

Die prozentuale Abnahme der DK. für die einzelnen Konzentrationen ist in Fig. 6 wiedergegeben.

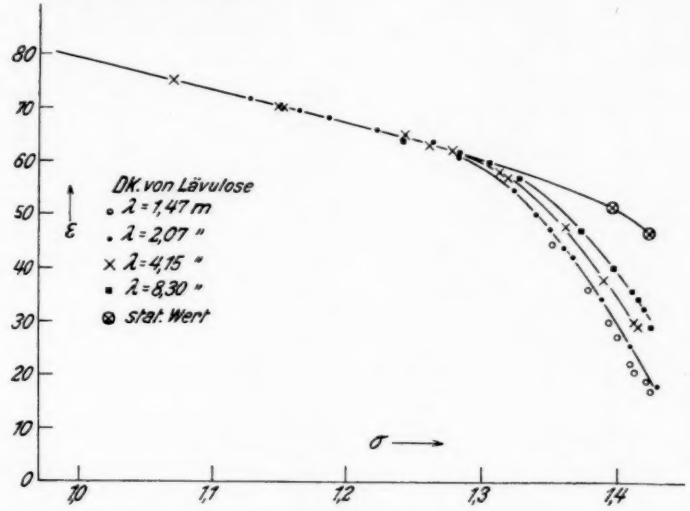


Fig. 5

Gleichzeitig mit dem Sinken der DK. sehen wir aus Tab. 1 die Dipolleitfähigkeit ΔK stark anwachsen, und zwar ebenfalls um so mehr, je höher die Frequenz und je größer die Konzentration der Lösung ist.

Tabelle 1

Meßergebnisse für Lävulose

σ	ε_0	n^2	S	ε			$\Delta K \cdot 10^5$		
				$\lambda = 830$ cm	415 cm	207 cm	830 cm	415 cm	207 cm
1,30	61	2,1	58,9	60	59,5	59	6,6	22	56,5
1,34	59	2,1	56,9	55	52,5	50	11,8	30,0	75
1,38	57	2,2	54,8	45	41,5	37,5	18,2	38,6	89
1,42	48	2,2	45,8	32	27,5	21,0	22,0	38,2	70

Wenn wir dies mit der Theorie vergleichen wollen, so beginnen wir zunächst mit der Frage, ob die Dipolleitfähigkeit proportional dem Quadrat der Frequenz wächst. Falls dies der Fall ist, so muß

im logarithmischen Maßstab jeder Konzentration eine Gerade im Winkel von 45° mit der Abszissenachse entsprechen, die mit höherer Konzentration sich parallel in die Höhe schiebt. In Fig. 7 sehen wir, daß die Versuchsergebnisse dieser theoretischen Forderung nicht entsprechen. Die Kurven verlaufen nicht parallel, sondern sind um so weniger geneigt, je höher die Konzentration ist, so daß sie nach den kurzen Wellen zusammenlaufen. Außerdem sind die Kurven

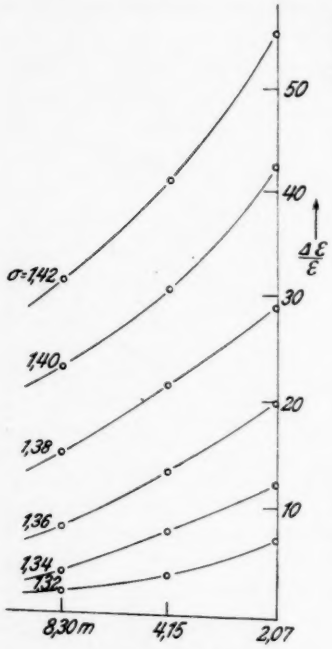


Fig. 6. DK.-Änderung in Prozent Lävulose

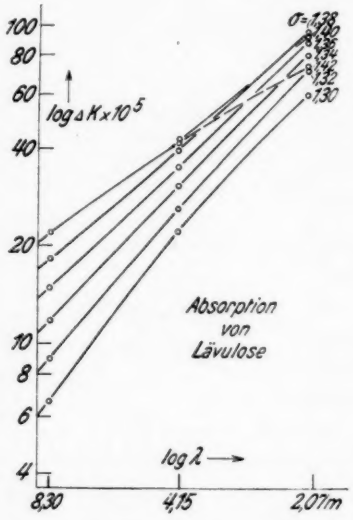


Fig. 7

gekrümmt, so daß auch mit steigender Frequenz die Neigung kleiner wird. Die ganzen Ergebnisse zeigen, daß das Quadratgesetz des Verlustes bei Lävuloselösungen nicht mehr erfüllt ist. Da die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Frequenz um so langsamer erfolgt, je höher die Konzentration und je höher die Frequenz ist, so ist die Folge, daß bei den höchsten Frequenzen und stärksten Konzentrationen die Kurven schließlich diejenigen für niedrigere Konzentrationen schneiden.

In Fig. 8 sind die Ergebnisse für die 3 Wellenlängen 830, 415, 207 cm als Parameter aufgetragen und man sieht, daß bei allen Wellen die höchsten Verluste nicht bei der stärksten Konzentration

auftreten, sondern sie ein Maximum zeigen, das mit kürzeren Wellen immer weiter nach niedrigeren Konzentrationen rückt.

Da mithin die Gleichungen für die ΔK einfacher polarer Lösungen hier nicht mehr gültig sind, so können eigentlich auch die anderen Formeln nicht mehr gelten, vor allem auch nicht mehr die Formel für die Sprungwellenlänge λ_s. Trotzdem wollen wir versuchen, die obigen Formeln so weit als möglich anzuwenden, um die Abweichungen besser beurteilen zu können. Wir können hierbei natürlich nicht von den ganz langen Wellen ausgehen, sondern müssen uns möglichst in der Umgebung der Sprungwelle halten. Wir beginnen damit, daß wir nach der Formel

$$\lambda_s = \frac{60 \cdot \Delta K (\lambda^2 + \lambda_s^2)}{S}$$

aus dem beobachteten Wert von ΔK bei $\lambda = 830$ cm λ_s für die verschiedenen Konzentrationen berechnen und aus diesem berechneten Wert die Dielektrizitätskonstante für die verschiedenen Wellen und die Verluste für die Wellen $\lambda = 415$ und 207 cm nach den Formeln (A) ableiten. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 gegeben. Wir sehen, daß die vorausberechneten Verluste wesentlich größer sind als die gemessenen (vgl. auch Fig. 9) und auch bei den Dielektrizitätskonstanten erhebliche

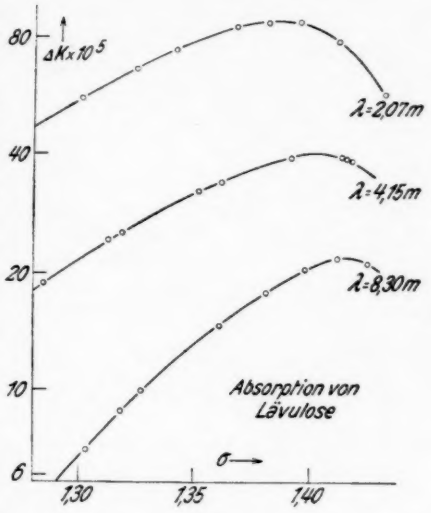


Fig. 8

Tabelle 2

Lävulose, Berechnung nach Formeln (A)

σ	$\Delta K \cdot 10^5$ $\lambda = 830$cm	λ_s	ε						$\Delta K \cdot 10^5$			
			$\lambda = 830$		415		207 cm		$\lambda = 415$		207 cm	
		cm	g	b	g	b	g	b	g	b	g	b
1,30	6,6	45	60	60,8	59,5	60,3	59	58,3	22	26	56,5	161
1,34	11,8	87	55	58,4	52,5	56,6	50	50,5	30	46	75	162
1,38	18,2	142	45	55,5	41,5	51,3	37,5	39,6	38,6	67	89	206
1,42	22,0	211	32	45,3	27,5	38,5	21,0	24,7	38,2	74	70	185

Abweichungen vorhanden sind. Immerhin ist der große Gang in Übereinstimmung mit der Theorie, vor allem ist die gemessene DK. bei der Welle 207 cm also in der Nähe von $\lambda_s = 211$ cm tatsächlich auf etwa den halben Wert der Dielektrizitätskonstanten ε_0 gesunken. Wir befinden uns also an der Sprungstelle.

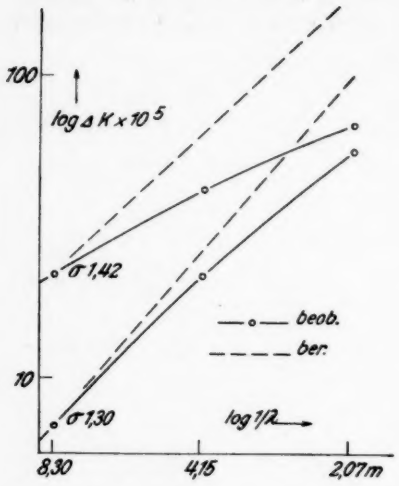


Fig. 9. Abweichung des gemessenen ΔK von dem berechneten bei Lävulose

Wir können auch noch einen anderen Weg einschlagen und zur Bestimmung von λ_s die Formeln (B)

$$\lambda_s = \frac{60 \cdot \Delta K \lambda^2}{\varepsilon - n^2}$$

benutzen, wobei außer der gemessenen Dipolleitfähigkeit ΔK auch die gemessene Dielelektrizitätskonstante ε eingeht. Wenn wir das machen, erhalten wir die Tab. 3. Auch hier sehen wir größere Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung. Bei den Leitfähigkeiten ist die Übereinstimmung noch etwas schlechter. Die DK.-Werte liegen etwas unter den gemessenen, während bei der obigen Berechnung die berechneten größer waren.

Tabelle 3

Lävulose, Berechnung nach Formeln (B)

σ	λ_s	ε $\lambda = 207$ cm		$\Delta K \cdot 10^5$ $\lambda = 207$ cm	
	cm	*g*	*b*	*g*	*b*
1,30	47	59	58	56,5	105
1,34	92	50	49,6	75	171
1,38	176	37,5	34	89	241
1,42	305	21,0	16,6	70	223

Rohrzucker

Tab. 4 gibt die Meßergebnisse wieder. Den Verlauf der DK. von Rohrzucker bei den verschiedenen Wellenlängen zeigt Fig. 10. Eine Abweichung der DK. von ihrem statischen Wert, den Har-

Tabelle 4

Meßergebnisse Rohrzucker

σ	ε_0	n^2	S	ε			$\Delta K \cdot 10^5$		
				$\lambda = 830$	415	207 cm	830	415	207 cm
1,14	70,5	1,9	68,6	70,5	70,5	70,5	1,0	3,6	13,6
1,22	62,5	2,0	60,5	62,5	62,5	62,5	3,04	9,8	20,5
1,34	43,0	2,1	40,9	43,0	43,0	43,0	11,3	31,3	71,0

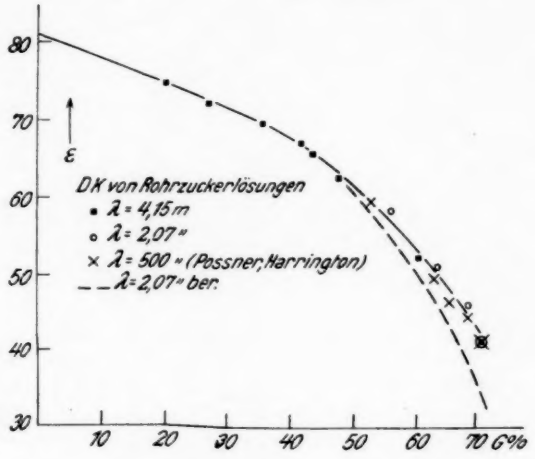


Fig. 10

ringtón und Possner[1]) angeben, konnte bei den von mir benutzten Wellenlängen nicht festgestellt werden. Selbst Messungen bei 167 cm zeigten noch keine sicher feststellbaren Abweichungen. Bei dieser Frequenz war jedoch, wie oben erwähnt, der Sender nicht mehr konstant genug und erlaubte für die Messungen der DK. nur eine Genauigkeit von 3%. Die bei $\lambda = 167$ cm gefundenen Werte für ε sind deshalb in der Fig. 10 nicht aufgenommen.

In Fig. 11 ist der Verlauf von ΔK mit der Konzentration der Zuckerlösung für die Wellenlängen von 830, 415, 207 und 167 cm wiedergegeben. Die Absorption nimmt zugleich mit der durch die Konzentration vermehrten Zähigkeit immer mehr zu. Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der einzelnen Konzentrationen von der Wellenlänge. Auch hier laufen wie bei Lävulose (Fig. 7)

1) E. A. Harrington, Phys. Rev. 8. S. 581. 1916; H. Possner, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 815. 1930.

die Kurven nach rechts zusammen, d. h. die Zunahme erfolgt nicht genau quadratisch mit ω; die Abweichungen sind jedoch geringer als bei Lävulose. Im Gegensatz zu Lävulose sind hier bei der DK. auch bei den kürzesten verwandten Wellenlängen noch keine Abweichungen von den statischen Werten feststellbar. Hingegen ist

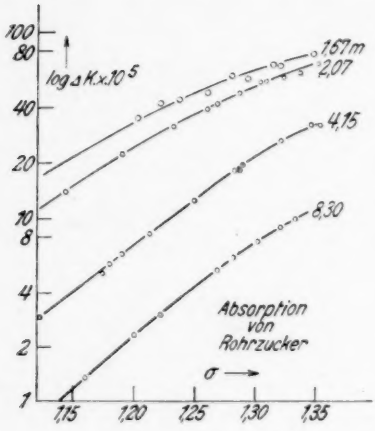


Fig. 11

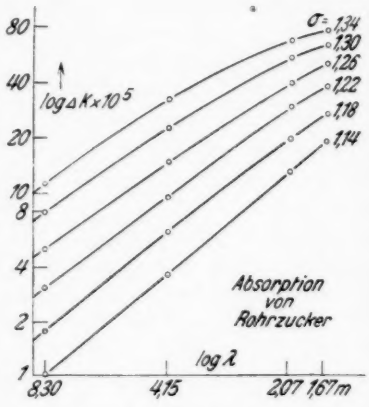


Fig. 12

die Dipolleitfähigkeit ΔK etwa von der gleichen Größenordnung wie bei Lävulose und steigt auch mit der Frequenz und der Konzentration. Berechnen wir wieder nach den Formeln (A) — Formeln (B) geben nichts wesentlich anderes — aus den Werten von ΔK für $\lambda = 830$ cm λ_s, und aus λ_s und S die Werte von ε und ΔK für die verschiedenen Konzentrationen und Wellen, so erhalten wir Tab. 5.

Tabelle 5

Rohrzucker. Vergleich zwischen Messung und Beobachtung

σ	$\Delta K \cdot 10^5$ 830 cm	λ_s cm	η	ε $\lambda = 830$ g	b	415 g	b	207 cm g	b	$\Delta K \cdot 10^5$ 415 g	b	207 cm g	b
1,14	1,0	6	0,04	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	3,60	3,9	13,6	16
1,22	3,04	20,8	0,17	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,1	9,8	12,1	20,5	48
1,34	11,3	116	2,3	43	42,4	43	40	43	35	31,3	43	71,0	141

Wir sehen, daß bei der DK. eine erhebliche Abweichung vom statischen Werte bei $\sigma = 1{,}34$ und $\lambda = 415$ und 207 hätte eintreten müssen. Um die Sprungstelle bei Rohrzucker festzustellen, müßten

die Messungen auf wesentlich kürzere Wellen ausgedehnt werden. Die Meßergebnisse und die für $\lambda = 207$ cm errechneten Kurven sind in Fig. 10 u. 13 gezeichnet.

Die Fig. 12 zeigt, daß ΔK auch bei Rohrzucker nicht proportional ω^2 wächst, sondern langsamer. Jedoch sind die Abweichungen nicht so stark wie bei Lävulose. Die Kurven laufen nach rechts zusammen, schneiden sich aber nicht. Die Werte von λ_s steigen mit der Konzentration, aber nicht proportional der Zähigkeit η, sondern langsamer (Tab. 5).

Die aus S und λ_s errechneten Werte von ΔK sind auch hier wesentlich höher als die gemessenen (vgl. Fig. 13).

Im ganzen ist es trotz der Abweichungen wohl unzweifelhaft, daß die beobachtete Dispersion der DK. und der Leitfähigkeit auf Dipolwirkungen beruht. Die Abweichungen können einmal ihren Grund in einer Inhomogenität der Lösung haben, in dem Komplexe mit höheren λ_s und größeren Relaxationszeiten vorhanden sind, die zu ähnlichen Folgeerscheinungen führen können[1]). Andrerseits ist es jedoch auch möglich, daß die unter vereinfachten Annahmen abgeleitete Theorie auf die sehr zähen Zucker- und Lävuloselösungen nicht direkt angewendet werden kann, sondern einer Ergänzung bedarf.

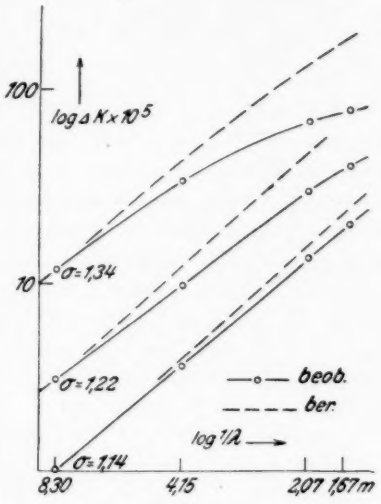


Fig. 13. Absorption bei Lävulose-abweichung der Beobachtung von der Brechung

Zusammenfassung

Zur Prüfung der Debyeschen Theorie wurden Messungen mit der Barretteranordnung, wie sie M. Wien und seine Schüler entwickelt haben, gemacht. Durch geeignete Barretterlampen konnte die Empfindlichkeit noch wesentlich gesteigert werden.

1) Vgl. M. Wien, Phys. Ztschr. **37**. S. 155. 1936.

Nitrobenzol verhielt sich ziemlich übereinstimmend mit der Debyeschen Theorie. Bei den Zuckerlösungen traten aber erhebliche Abweichungen auf. Diese bestehen einmal darin, daß die Dipolleitfähigkeit langsamer steigt als proportional ω^2, bei konzentrierter Lävuloselösung sogar etwa proportional ω. Ferner darin, daß die DK. bei Rohrzucker auch bei der kürzesten Wellenlänge von 207 und 167 cm kein merkliches Sinken von ε feststellbar war, während ε bei Lävulose schon bei längeren Wellen erheblich unter den statischen Wert ε_0 sinkt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. M. Wien ausgeführt. Ihm, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich für sein stets förderndes Interesse und seine zahlreichen, wertvollen Ratschläge zu tiefstem Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1936.

(Eingegangen 25. Februar 1936)

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. - Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Tel. 70861. - Verlag: Johann Ambrosius Barth. - Druck: Metzger & Wittig, Leipzig C 1. - DA. 1075. - I. Vj. 1936. - Zur Zeit gilt Preisliste 3. - Printed in Germany.